

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Arūnas KREMENSAS

STATYBINĖS BIOKOMPOZITINĖS
PLOKŠTĖS IŠ PLUOŠTINIŲ KANAPIŲ
SPALIŲ KŪRIMAS IR TYRIMAI

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (08T)



LEIDYKLA
Vilnius TECHNIKA 2018

Disertacija rengta 2014–2018 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Vadovas

dr. Saulius VAITKUS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas

dr. Valentin ANTONOVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Nariai:

prof. dr. Raimondas BLIŪDŽIUS (Kauno technologijos universitetas, statybos inžinerija – 02T),

dr. Jurgita MALAIŠKIENĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T),

dr. Rimvydas STONYS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T),

doc. dr. Jiri ZACH (Brno technologijos universitetas, Čekija, statybos inžinerija – 02T).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2018 m. gruodžio 7 d. 9 val.** Vilniaus Gedimino technikos universiteto senato posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva.

Tel.: (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vgtu.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2018 m. lapkričio 6 d.

Disertaciją galima peržiūrėti VGTU talpykloje <http://dspace.vgtu.lt> ir Vilniaus Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lietuva).

VGTU leidyklos TECHNIKA 2018-050-M mokslo literatūros knyga
<http://leidykla.vgtu.lt>

ISBN 978-609-476-141-6

© VGTU leidykla TECHNIKA, 2018

© Arūnas Kremensas, 2018

arunas.kremensas@vgtu.lt

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Arūnas KREMENSAS

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF
BUILDING BIOCOMPOSITE BOARD
FROM FIBRE HEMP SHIVES

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (08T)



LEIDYKLA

Vilnius TECHNIKA 2018

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2014–2018.

Supervisor

Dr Saulius VAITKUS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

The Dissertation Defence Council of Scientific Field of Materials Engineering of Vilnius Gediminas Technical University:

Chairman

Dr Valentin ANTONOVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

Members:

Prof. Dr Raimondas BLIŪDŽIUS (Kaunas University of Technology, Civil Engineering – 02T),

Dr Jurgita MALAIŠKIENĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T),

Dr Rimvydas STONYŠ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T),

Assoc. Prof. Dr Jiri ZACH (Brno University of Technology, Czech Republic, Civil Engineering – 02T).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defence Council of Materials Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **9 a. m. on 7 December 2018**.

Address: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania.

Tel.: +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e-mail: doktor@vgtu.lt

A notification on the intend defending of the dissertation was send 6 November 2018.

A copy of the doctoral dissertation is available for review at VGTU repository <http://dspace.vgtu.lt> and at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

Reziumė

Disertacijoje nagrinėjamos biokompozitinių plokščių, pagamintų panaudojus pluoštinių kanapių spalius kaip užpildą, savybės.

Norint sukurti šio tipo biokompozitines plokštes iš pluoštinių kanapių spalį užpildo, parenkamas organinis rišiklis, tiriamos biokompozitinių plokščių fizikinės-mechaninės savybės bei priedų (hidrofobizatoriaus, antipirenų) poveikis medžiagos struktūrai, trumpalaikiai vandens sugerčiai, storio išbrinkimui, degumui. Pluoštinių kanapių spalį panaudojimas biokompozitinių plokščių gamybai leistų efektyviai panaudoti kanapių pluošto atskyrimo metu susidarantį sumedėjusią stiebo atlieką, sumažinant iškastinių gamtinių išteklių poreikį, taip supaprastinant medžiagų utilizavimo problemą naudojimo ciklo pabaigoje, bei sumažintų neigiamą poveikį aplinkai ir žmogaus sveikatai.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, naudotos literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai.

Pirmajame skyriuje pateikiama literatūros analizė. Joje pateikta informacija apie pluoštinių kanapių klasifikaciją, augalo sandarą ir morfologiją, perdirbimą, panaudojimo galimybes pramonėje. Apžvelgti moksliniai tyrimai, kuriuose nagrinėjamos pluoštinių kanapių spalį ir iš jų, su skirtingomis rišamosiomis medžiagomis, suformuotų kompozitų fizikinės-mechaninės savybės bei struktūra. Skyriaus pabaigoje suformuluotos išvados.

Antrajame skyriuje aprašytos tyrimams naudotos medžiagos, pateikta biokompozitinių plokščių gamybos technologija, aprašytos tyrimams naudotos metodikos ir įranga.

Trečiajame skyriuje pateikti po pluošto atskyrimo proceso gautos nefrakcionuotos ir susmulkintos pluoštinių kanapių spalį žaliavos granulometrijos tyrimai, skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalį tankio, vandens sugerties ir struktūros tyrimai. Ištirtos biokompozitinių plokščių, suformuotų panaudojus skirtingas pluoštinių kanapių spalį užpildo frakcijas ir rišiklio kiekį, fizikinės-mechaninės savybės ir struktūra. Pagal gautus rezultatus parinkta optimali biokompozitinės plokštės sudėtis bei ištirtas hidrofobizuojančių ir degumą mažinančių priedų poveikis biokompozitinės plokštės struktūrai bei fizikinėms-mechaninėms savybėms.

Disertacijos tema paskelbti keturi straipsniai: vienas – mokslo žurnale, įtraukta į Clarivate Analytics Web of Science leidinių sąrašą, turinčiame citavimo indeksą, vienas – Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazės „Conference Proceedings“ leidinyje, du – kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose. Disertacijos tema perskaityti penki pranešimai nacionalinėse ir tarptautinėse mokslinėse konferencijose.

Abstract

The thesis investigates properties of biocomposite boards produced using fibre hemp shives as an aggregate.

In order to develop this type of biocomposite boards from fibre hemp shives aggregate, the work analysis: the selection of organic binder, research of physical-mechanical properties of biocomposite boards and impact of additives (hydrophobizer and flame retardants) on product's structure, short-term water absorption, swelling in thickness and fire resistance. The application of fibre hemp for the production of biocomposite boards would assure the effective usage of woody stem waste, arisen from the separation process, by reducing the demand of excavated natural resources, simplifying utilization problem after the end of life cycle and reducing negative impact on the environment and human health.

The thesis consists of the introduction, three chapters, general conclusions, references and the list of author's publications.

Chapter 1 presents literature review. It analysis the information about classification of fibre hems, structure and morphology of the plant, processing and application possibilities in various industries. The physical-mechanical properties and structure of fibre hemp shives and their composites with different binders are as well reviewed. At the end of the chapter, conclusions are formulated.

Chapter 2 describes raw materials used in the work, production technology of biocomposite boards, tests methods and equipment used to conduct the research.

Chapter 3 presents granulometric research of non-fractioned and shredded fibre hemp shives obtained after fibre separation process and density, water absorption, structure investigation of different fractions fibre hemp shives. It analysis physical-mechanical properties and structure of biocomposite boards from different fractions fibre hemp shives aggregate and binder. According to the obtained results, optimal composition of biocomposite board is chosen and the impact of hydrophobizer and flame retardants on structure and physical-mechanical properties of biocomposite board is determined.

Four articles focusing on the subject of the discussed thesis are published: one – in scientific journal included in Clarivate Analytics Web of Science database; one – in Clarivate Analytics Web of Science "Conference Proceedings" edition; two – in journals indexed in international databases. The results of conducted research in thesis are presented in five national and international scientific conferences.

Žymėjimai

Simboliai

a – bandinio ilgis, mm;

A – bandinio skerspjūvio plotas, mm²;

A_p – apatinės plokštumos, kuria bandinys pamerktas į vandenį, plotas, m²;

b – bandinio plotis, mm;

b_0, b_1, b_2 – pastovieji koeficientai;

D – metalinio cilindro skersmuo, m;

F_{10} – bandinį veikianti jėga, esant 10 % santykinai deformacijai, N;

F_{maks} – didžiausia apkrovos jėga, N;

G – storio išbrinkis po mirkymo vandenyje, %;

h – metaliniame cilindre suspausto bandinio aukštis, m;

K – naudoto kukurūzų krakmolo rišiklio kiekis, %;

l_1 – atstumas tarp atramų centrų, mm;

m – pluoštinių kanapių spalių bandinio masė, kg;

m_0 – pradinė sauso bandinio masė, kg;

m_{24} – bandinio masė, išlaikius jį 24 valandas dalinai panardinus vandenyje, kg;

m_t – pluoštinių kanapių spalių bandinio masė po numatytos mirkymo trukmės, kg;
 n – eksperimentinių duomenų skaičius;
 r^2 – koreliacijos koeficiento kvadratas;
 s – pluoštinių kanapių spalių bandinio mirkymo trukmė, min;
 S_r – vidutinis kvadratinis nuokrypis;
 t – bandinio storis, mm;
 t_1 – bandinio storis prieš mirkymą, mm;
 t_2 – bandinio storis po mirkymo, mm;
 V/H – hidrofobinės medžiagos ir vandens kiekio santykis apdorojant bandinius, g/l;
 W_p – trumpalaikė vandens sugertis, kg/m²;
 W_t – pluoštinių kanapių spalių vandens sugertis po numatytos mirkymo trukmės, %;
 η^2 – koreliacijos santykio kvadratas;
 $\lambda_{10^\circ C}$ – vidutinė šilumos laidumo koeficiento vertė vidutinėje 10 °C temperatūroje, W/(m·K);
 ρ – biokompozitinės plokštės tankis, kg/m³;
 ρ_0 – pluoštinių kanapių spalių bandinio tankis, kg/m³;
 $\sigma_{10\%}$ – gniuždymo įtempis, esant 10 % santykinei deformacijai, MPa;
 σ_b – lenkimo stipris, MPa;
 σ_t – stipris tempiant statmenai plokštės plokštumai, MPa.

Santrumpos

CDP – cementinės drožlių plokštės;
 MDP – medienos drožlių plokštės;
 OSB – orientuotų skiedrų plokštės;
 THC – tetrahidrakanabinolis.

Turinys

IVADAS	1
Problemos formulavimas	1
Darbo aktualumas	2
Tyrimų objektas	2
Darbo tikslas	2
Darbo uždaviniai	2
Tyrimų metodika	3
Darbo mokslinis naujumas	3
Darbo rezultatų praktinė reikšmė	4
Ginamieji teiginiai	4
Darbo rezultatų aprobavimas	4
Disertacijos struktūra	5
 1. PLUOŠTINIŲ KANAPIŲ IR JŲ NAUDOJIMO STATYBINIŲ KOMPOZITŲ GAMYBOJE ANALIZĖ	 7
1.1. Pluoštinių kanapių naudojimo raida	7
1.2. Pluoštinių kanapių klasifikavimas ir morfologija	9
1.3. Pluoštinių kanapių žaliavos perdirbimo technologija	10
1.4. Pluoštinių kanapių panaudojimas pramonėje	13
1.5. Pluoštinių kanapių pluošto savybės ir panaudojimo galimybės	14

1.6. Pluoštinių kanapių spalų savybės ir panaudojimo galimybės.....	16
1.7. Kompozitų iš pluoštinių kanapių spalų gamybai naudojami rišikliai	17
1.7.1. Neorganinės kilmės rišikliai	17
1.7.2. Organinės kilmės rišikliai	20
1.7.3. Kiti rišikliai	23
1.8. Kompozitų iš augalinės kilmės užpildų drėgminės savybės	25
1.9. Kompozitų iš augalinės kilmės užpildų degumo savybės.....	27
1.10. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas.....	28
 2. NAUDOTŲ ŽALIAVŲ IR IŠ JŲ PAGAMINTŲ BIOKOMPOZITINIŲ PLOKŠČIŲ TYRIMO METODAI	31
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos	31
2.2. Biokompozitinių plokščių formavimo technologija ir parametrai	33
2.3. Pluoštinių kanapių spalų ir biokompozitinių plokščių savybių nustatymo metodikos.....	35
2.3.1. Pluoštinių kanapių spalų granulometrijos nustatymas	35
2.3.2. Pluoštinių kanapių spalų tankio nustatymas	36
2.3.3. Pluoštinių kanapių spalų vandens sugerties nustatymas	37
2.3.4. Šilumos laidumo tyrimai.....	38
2.3.5. Gniuždymo įtempio nustatymas	39
2.3.6. Lenkimo stiprio nustatymas	40
2.3.7. Tempimo stiprio nustatymas.....	41
2.3.8. Trumpalaikės vandens sugerties nustatymas	42
2.3.9. Storio išbrinkio po mirkymo vandenyje nustatymas.....	44
2.3.10. Degumo tyrimai	44
2.3.11. Užpildo ir biokompozitinių plokščių struktūros tyrimai	45
2.3.12. Eksperimentinių tyrimų rezultatų matematinis ir statistinis apdorojimas.....	45
2.4. Antrojo skyriaus išvados	46
 3. PLUOŠTINIŲ KANAPIŲ SPALŲ IR IŠ JŲ PAGAMINTŲ BIOKOMPOZITINIŲ PLOKŠČIŲ FIZIKINIŲ BEI MECHANINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI	47
3.1. Pluoštinių kanapių spalų granulometrinės sudėties tyrimai.....	48
3.2. Pluoštinių kanapių spalų tankio tyrimai	51
3.3. Pluoštinių kanapių spalų šilumos laidumo koeficiento tyrimai	52
3.4. Pluoštinių kanapių spalų vandens sugerties tyrimai	53
3.5. Pluoštinių kanapių struktūros tyrimai	54
3.6. Biokompozitinių plokščių šilumos laidumo koeficiento ir struktūros tyrimai....	56
3.7. Biokompozitinių plokščių gniuždymo įtempio tyrimai	61
3.8. Biokompozitinių plokščių lenkimo stiprio tyrimai	66
3.9. Biokompozitinių plokščių tempimo stiprio tyrimai.....	70
3.10. Biokompozitinių plokščių trumpalaikės vandens sugerties ir storio išbrinkio tyrimai.....	74
3.11. Biokompozitinių plokščių degumo tyrimai	80
3.12. Pasirinktos galutinės sudėties biokompozitinių plokščių fizikinių ir mechaninių savybių apžvalga.....	85

3.13. Trečiojo skyriaus išvados	87
BENDROSIOS IŠVADOS	91
LITERATŪRA IR ŠALTINIAI.....	93
AUTORIAUS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	105
SUMMARY IN ENGLISH.....	107
PRIEDAI ¹	123
A priedas. Biokompozitinių plokščių šilumos laidumo koeficientų statistiniai duomenys.....	124
B priedas. Biokompozitinių plokščių gniuždymo įtempių, esant 10 % santykinei deformacijai, statistiniai duomenys	126
C priedas. Biokompozitinių plokščių lenkimo stiprio statistiniai duomenys.....	128
D priedas. Biokompozitinių plokščių tempimo stiprio statistiniai duomenys	129
E priedas. Biokompozitinių plokščių trumpalaikės vandens sugerties statistiniai duomenys.....	130
F priedas. Biokompozitinių plokščių storio išbrinkio statistiniai duomenys	131
G priedas. Skirtingų koncentracijų hidrofobizatoriaus tirpalo poveikio biokompozitinių plokščių trumpalaikiai vandens sugerčiai statistiniai duomenys.....	132
H priedas. Skirtingų koncentracijų hidrofobizatoriaus tirpalo poveikio biokompozitinių plokščių storio išbrinkiui statistiniai duomenys.....	133
I priedas. Disertacijos autoriaus sąžiningumo deklaracija.....	134
J priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijoje skelbtą medžiagą daktaro disertacijoje.....	135
K priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos.....	141

¹ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Contents

INTRODUCTION	1
The formulation of the problem	1
The relevance of the thesis	2
The object of the research.....	2
The aim of the thesis	2
The objectives of the thesis	2
Research methodology	3
The scientific novelty of the thesis	3
The practical value of the research findings	4
The defended statements	4
The approval of the research findings	4
The structure of the thesis.....	5
 1. LITERATURE REVIEW ON FIBRE HEMP AND ITS APPLICATION IN BUILDING COMPOSITES PRODUCTION	 7
1.1. Evolution of fibre hems application	7
1.2. Classification and morphology of fibre hems.....	9
1.3. Processing technology of fibre hemp raw material	10
1.4. Application of fibre hems in industry.....	13
1.5. Properties and application possibilities of hemp fibre.....	14
1.6. Porperties and application possibilities of fibre hemp shives	16
1.7. Binders used for the production of composites from fibre hemp shives.....	17

1.7.1. Inorganic binders	17
1.7.2. Organic binders.....	20
1.7.3. Other binders	23
1.8. Moisture properties of composites from vegetable-based aggregates	25
1.9. Flammability properties of composites from vegetable-based aggregates	27
1.10. Conclusions of the first chapter and formulation of the objectives of the thesis	28
 2. RESEARCH METHODS OF RAW MATERIALS AND OBTAINED BIOCOMPOSITE BOARDS	31
2.1. The materials used for the research	31
2.2. Forming technology and parameters for biocomposite boards.....	33
2.3. Determination methods for fibre hemp shives and biocomposite boards properties	35
2.3.1. Granulometry determination for fibre hemp shives	35
2.3.2. Density determination for fibre hemp shives	36
2.3.3. Water absorption determination for fibre hemp shives	37
2.3.4. Research of thermal conductivity.....	38
2.3.5. Determination of compressive stress	39
2.3.6. Determination of bending strength.....	40
2.3.7. Determination of tensile strength	41
2.3.8. Determination of short-term water absorption	42
2.3.9. Determination of swelling in thickness after immersion in water.....	44
2.3.10. Research of flammability	44
2.3.11. Research of aggregate and biocomposite boards structure.....	45
2.3.12. Mathematical and statistical processing of experimental results	45
2.4. Conclusions of the second chapter	46
 3. RESEARCH OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF FIBRE HEMP SHIVES AND OBTAINED BIOCOMPOSITE BOARDS.....	47
3.1. Research of granulometric composition of fibre hemp shives.....	48
3.2. Research of density of fibre hemp shives	51
3.3. Research of thermal conductivity of fibre hemp shives.....	52
3.4. Research of water absorption of fibre hemp shives.....	53
3.5. Research of structure of fibre hems	54
3.6. Research of thermal conductivity and structure of biocomposite boards	56
3.7. Research of compressive stress of biocomposite boards	61
3.8. Research of bending strength of biocomposite boards	66
3.9. Research of tensile strength of biocomposite boards.....	70
3.10. Research of short-term water absorption and swelling in thickness of biocomposite boards	74
3.11. Research of flammability of biocomposite boards	80
3.12. Review on physical and mechanical properties of biocomposite board obtained from the final composition	85
3.13. Conclusions of the third chapter	87

GENERAL CONCLUSIONS	91
REFERENCES	93
THE LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION	105
SUMMARY IN ENGLISH.....	107
ANNEXES ²	123
Annex A. Statistical data of thermal conductivity of biocomposite boards.....	124
Annex B. Statistical data of compressive stress at 10% relative deformation of biocomposite boards.	126
Annex C. Statistical data of bending strength of biocomposite boards	128
Annex D. Statistical data of tensile strength of biocomposite boards	129
Annex E. Statistical data of short-term water absorption of biocomposite boards ...	130
Annex F. Statistical data of swelling in thickness of biocomposite boards.....	131
Annex G. Statistical data of impact of hydrophobizer solution on short-term water absorption of biocomposite boards	132
Annex H. Statistical data of impact of hydrophobizer solution on swelling in thickness of biocomposite boards	133
Annex I. Author's declaration of academic integrity	134
Annex J. The co-authors' agreements for providing the material of the joint publications in the thesis.....	135
Annex K. Copies of the scientific publications by the author on the topic of the dissertation.....	141

² The annexes are provided in the enclosed compact disc.

Įvadas

Problemos formulavimas

Pluoštinės kanapės yra kultūrinis vienmetis žemės ūkio augalas, pasižymintis dideliu biomasės kiekiu. Perdirbimo metu gaunamos sėklos, pluoštas, susidaro dideli kiekiai sumedėjusių stiebo atliekų, vadinamų spaliais. Šios atliekos naudojamos biokuro gamybai ar kaip pakratai gyvūnams. Dėl porėtos struktūros ir mažo tankio pluoštinių kanapių spaliai gali būti naudojami kaip užpildinė termoizoliacinė medžiaga arba kaip užpildas statybinių kompozitų gamyboje.

Norint išspręsti šios augalinės kilmės atliekos panaudojimo statybinių medžiagų gamyboje problemą, reikia ištirti jos savybes, parinkti ekologišką rišamąją medžiagą ir technologinius gamybos parametrus. Taip pat svarbu parinkti priedus, efektyviai padidinančius atsparumą vandens poveikiui ir degumui.

Panaudojus pluoštinių kanapių spalius, kukurūzų krakmolo rišiklį ir reikiamus priedus, galima sukurti ekologišką biokompozitinę medžiagą plokščių, kurios būtų lengvai perdirbamos ar utilizuojamos gyvavimo ciklo pabaigoje, gamybai.

Darbo aktualumas

Tradicinių statybinių medžiagų gamyboje daugiausia naudojami iškastiniai gamtiniai ištekliai. Tokių medžiagų gamybos procesas reikalauja didelių energijos sąnaudų žaliavų paruošimo ir medžiagų gamybos metu, dėl to į atmosferą išskiriami dideli kiekiai CO₂ dujų, kurios turi didelę įtaką klimato kaitai. Tik mažą dalis tokių medžiagų efektyviai perdirbamos ir panaudojamos pakartotinai. Dažniausiai jos vežamos į sąvartynus, kurie sparčiai plečiasi ir gali užteršti gruntą, gruntinius vandenius ir orą.

Šiuo metu didelis dėmesys skiriamas naujų statybinių medžiagų gamybai. Siekiama naudoti kuo mažiau iškastinių žaliavų, jas pakeičiant natūraliais atsinaujinančiais ištekliais. Dėl to palengvėtų tokių medžiagų perdirbimas ir utilizavimas gyvavimo ciklo pabaigoje, sumažėtų susidarančių gamybos atliekų. Tokiu būdu stengiamasi pereiti prie žiedinės ekonomikos principų. Vienas galimų būdų – platesnis augalinės kilmės žaliavų (kultūrinių ir nekultūrinių žemės ūkio augalų) panaudojimas.

Pluoštinių kanapių spalių (užpildo) ir kukurūzų krakmolo (rišiklio) panaudojimas leistų sukurti biokompozitinę plokštę, kuri prisidėtų prie minėtų problemų sprendimo. Norint gaminti tokią plokštę, reikia parinkti užpildus, rišiklį ir gamybos technologinius parametrus, o siekiant nustatyti jos eksploatacines charakteristikas reikia atlikti fizikinių ir mechaninių savybių tyrimus.

Tyrimų objektas

Biokompozitinė plokštė, pagaminta iš pluoštinių kanapių spalių užpildo ir kukurūzų krakmolo rišiklio.

Darbo tikslas

Iš pluoštinių kanapių spalių užpildo ir kukurūzų krakmolo rišiklio sukurti energetiškai efektyvią biokompozitinę plokštę statybinėms atitvarinėms konstrukcijoms, pasižyminčią atsparumu mechaniniam, vandens ir liepsnos poveikiui.

Darbo uždaviniai

Darbo tikslui pasiekti darbe reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Ištirti gamyboje naudojamų pluoštinių kanapių spalų savybes, siekiant įvertinti jų poveikį biokompozitinės plokštės struktūrai, stipruminėms charakteristikoms ir vandens poveikiui.
2. Ištirti pluoštinių kanapių spalų užpildo frakcijos ir kukurūzų krakmolo rišiklio kiekio poveikį biokompozitinės plokštės mechaninėms ir fizikinėms savybėms.
3. Ištirti hidrofobizatoriaus poveikį biokompozitinės plokštės vandens atsparumui.
4. Nustatyti antipirenų poveikį biokompozitinės plokštės degumui.

Tyrimų metodika

Tiriant pluoštinių kanapių spalį buvo taikyti šie tyrimo metodai: granulometrinės sudėties, birių medžiagų tankio, birių medžiagų vandens sugerties, birių medžiagų šilumos laidumo koeficiento, struktūros analizės.

Biokompozitinėms plokštėms iš pluoštinių kanapių spalį užpildo ir kukurūzų krakmolo rišiklio buvo taikyti šie tyrimo metodai: tankio, šilumos laidumo koeficiento, gniuždymo įtempio esant 10 % santykinei deformacijai, lenkimo stiprio, tempimo stiprio, trumpalaikės vandens sugerties, storio išbrinkio po mirkymo vandenyje, degumo, makro ir mikro struktūros analizės (optinė ir skenuojančioji elektroninė mikroskopija). Eksperimentinių tyrimų rezultatų apdorojimui ir patikimumo įvertinimui buvo taikomi matematiniai ir statistiniai metodai.

Darbo mokslinis naujumas

Rengiant disertaciją buvo gauti šie medžiagų inžinerijos mokslui nauji rezultatai:

1. Pluoštinių kanapių spalį granulometrijos ir kukurūzų krakmolo rišiklio kiekio parinkimas, biokompozitinės plokštės formavimas naudojant apspaudimą ir terminis apdorojimas 160 °C temperatūroje leidžia reguliuoti jos struktūrą, lemiančią fizikines ir mechanines savybes.
2. Nustatyta, kad hidrofobizatoriaus priedas sumažina biokompozitinės plokštės trumpalaikę vandens sugertį ~3 kartus, storio išbrinkį ~1,5 karto.
3. Plėtriojo grafito priedas padidina biokompozitinės plokštės atsparumą liepsnos poveikiui.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Termopresavimo būdu sukurta biokompozitinė plokštė iš smulkintų pluoštinių kanapių spalį užpildo ir kukurūzų krakmolo rišiklio gali būti naudojama kaip energetiškai efektyvi statybinė plokštė statybinėms atitvarinėms konstrukcijoms.

Ginamieji teiginiai

1. Smulkintų pluoštinių kanapių spalį užpildo ir kukurūzų krakmolo rišiklio panaudojimas leidžia padidinti energetiškai efektyvių biokompozitinių plokščių stipruminius rodiklius.
2. Fluoralkilakrilato kopolimero pagrindo hidrofobizatorius leidžia padidinti biokompozitinės plokštės atsparumą vandens, o plėtriojo grafito priedas – liepsnos poveikiui.

Darbo rezultatų aprobavimas

Disertacijos tema yra paskelbti 4 moksliniai straipsniai: vienas – mokslo žurnale, įtraukta į Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazę (Balčiūnas *et al.* 2016); vienas – Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazės „Conference Proceedings“ leidiniuose (Kremensas *et al.* 2017a); du – kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose (Kremensas *et al.* 2017b, Kremensas *et al.* 2018).

Atliktų tyrimų rezultatai buvo paskelbti penkiose mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje:

- 18-oje ir 20-oje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijose „Mokslas – Lietuvos ateitis“, įvykusiose 2015 m. ir 2017 m., Vilniuje;
- 6-oje jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai“, įvykusioje 2016 m, Vilniuje;
- Tarptautinėje konferencijoje „The 12th International Conference Modern Building Materials, Structures and Techniques“, įvykusioje 2016 m., Vilniuje;
- Tarptautinėje konferencijoje „4th ICBM: International Conference Binders and Materials“, įvykusioje 2017 m., Brno, Čekijoje.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros ir autoriaus publikacijų sąrašai.

Darbo apimtis (be priedų) yra 123 puslapiai, neskaitant priedų, tekste panaudota 16 numeruotų formulių, 42 paveikslai ir 15 lentelių. Rašant disertaciją buvo panaudoti 159 literatūros šaltiniai.

Pluoštinių kanapių ir jų naudojimo statybinių kompozitų gamyboje analizė

Šiame skyriuje apžvelgiama pluoštinių kanapių raida, jų klasifikavimas, žaliavos perdirbimo ypatumai, panaudojimas įvairiose pramonės šakose, perdirbimo metu gauto pluošto ir spalių savybės bei panaudojimas statybos srityje. Taip pat apžvelgiami moksliniai tyrimai, naudojant pluoštinių kanapių spalčius ir skirtingas rišamąsias medžiagas.

Skyriaus tematika paskelbti 4 autoriaus straipsniai (Balčiūnas *et al.* 2016; Kremensas *et al.* 2017a; Kremensas *et al.* 2017b; Kremensas *et al.* 2018).

1.1. Pluoštinių kanapių naudojimo raida

Pluoštinės kanapės – vienas seniausių žinomų kultūrinių žemės ūkio augalų, kuris minimas dar 4-ame tūkstantmetyje prieš Kristų Kinijoje, kuomet šie augalai buvo naudojami virvių, lynų ir žvejybinių tinklų gamybai, o 3-ame amžiuje prieš Kristų išplito ir į kitas kaimynines valstybes (Lu *et al.* 1995).

I Europą kanapės pateko prekybos keliais, kuomet iš Azijos buvo gabunami prieskoniai ir kitos prekės (Roulac 1997). Nuo XVI iki XVIII amžiaus linai ir kanapės buvo plačiausiai auginami ir naudojami pluoštiniai augalai Azijoje, Europoje ir Šiaurės Amerikoje. Didžiųjų atradimų ir kolonizavimo laikais šių medžiagų pluoštas buvo labai reikalingas ir vertingas bei labai plačiai naudojamas laivyboje ir karyboje. XX amžiaus technologijų progresas lėmė garo ir vidaus degimo variklių atsiradimą, dėl to kanapių pluošto poreikis laivyboje labai sumažėjo. Nors ir palengvėjo bei pagreitėjo kanapių pluošto atskyrimas po mechaninių pluošto atskyrimo mašinų sukūrimo, tačiau šis pluoštas jau nebegalėjo konkuruoti su medvilne, kai buvo sukurti įrenginiai, skirti jos valymui. Praeito amžiaus 3-ajame dešimtmetyje Jungtinėse Amerikos Valstijose ūkininkai ėmė plačiai naudoti mechaninę perdirbimo įrangą, tačiau 1937 metais šalies valdžia priėmė marihuanos mokesčio įstatymą, dėl kurio marihuanos auginimas tapo nelegalus. Klaidingai imta tapatinti pluoštines kanapes su marihuana, kurios sudėtyje yra didelė koncentracija psichiką veikiančios medžiagos tetrahidrokanabinolio (THC), dėl to pluoštinės kanapės pateko į JAV kovos su narkotikais administracijos akiratį. Nors techniškai pluoštinių kanapių auginimas nebuvo uždraustas, tačiau iš augintojų imta reikalauti licencijų ir leidimų, dėl to auginimas tapo sudėtingas ir ūkininkai liovėsi auginę šią kultūrą (Merfield 1999).

II pasaulinio karo metu Japonijai įsiveržus į Filipinus ir atkirtus abakos (labai stipraus augalinio pluošto, gaunamo iš pluoštinio banano) tiekimą į JAV, ši ėmė skatinti ūkininkus auginti pluoštines kanapes, kad būtų patenkinti valstijų pluošto poreikiai (Krejci 1958).

Po karo, 1958 metais, JAV nutraukė licencijų dėl pluoštinių kanapių auginimo išdavimą. Netrukus panašūs įstatymai įsigaliojo ir Kanadoje. Daugumoje Europos valstybių ir jų kolonijų pluoštinių kanapių auginimas tapo nelegaliu iš karto po II pasaulinio karo (Merfield 1999).

8-ame praeito amžiaus dešimtmetyje, kuomet imta ieškoti alternatyvių žaliavų iškastiniam kurui bei siekiant mažinti aplinkos taršos lygį dėl pramonės veiksmų, imta kalbėti apie pluoštinių kanapių auginimo draudimo panaikinimą. Išvedus naujas kanapių veisles, turinčias mažas koncentracijas THC (<0,3 %), buvo galima vystyti pluoštinių augalų rinką, be klaidingų asociacijų su narkotinėmis medžiagomis. Pluoštines kanapes vėl pradėta auginti daugelyje valstybių: Kanadoje, Prancūzijoje, Anglijoje, Vengrijoje ir kt. (Roulac 1997).

Lietuvoje kanapės buvo auginamos nuo senų laikų. Tai liudija archeologų radiniai bei šių augalų paminėjimas liaudies dainose ir tautosakoje. Šių augalų pluoštas buvo naudojamas virvių, audinių, tinklų gamyboje, o sėklos naudotos maistui. Kaip ir daugelyje Europos šalių, ilgą laiką pluoštinių kanapių auginimas Lietuvoje buvo neįteisintas ir draudžiamas. Europos Sąjungoje pluoštinių kanapių auginimas buvo įteisintas 1992 m. Nepaisant įteisinimo, Lietuvoje pluoštinių ka-

napių auginimui buvo daromos įvairios kliūtys. Tik 2014 m. Lietuvoje buvo priimtas pluoštinių kanapių auginimą reglamentuojantis įstatymas, kuris leidžia auginti sėjamųjų kanapių (*Cannabis Sativa*) veisles, kuriose tetrahidokanabinolio kiekis neviršija 0,2 %.

1.2. Pluoštinių kanapių klasifikavimas ir morfologija

Kanapių veislių yra labai daug, tačiau jos visos skirstomos į tris pagrindines rūšis: *Cannabis Sativa* (pluoštinė kanapė), *Cannabis Indica* (indinė kanapė) ir *Cannabis Ruderalis* (šiukšlyninė kanapė).

Cannabis Sativa augalo stiebas šakotas, o šakotumas priklauso nuo augalų augimo tankumo. Lapai sudaryti iš 7–11, iš vieno taško augančių lapelių, kurių kraštai dantyti. Dažniausiai auginamos veislės, kurių aukštis siekia nuo 3 iki 5 m. Labai aukšti ir smulkaus žiedyno augalai auginami dėl didelio pluošto ir biomasės kiekio. Žemi augalai auginami dėl didelio sėklų derliaus, o smulkesnis stiebas palengvina mechaninį kanapių apdorojimą. Vidutinio aukščio pluoštinio tipo kanapės auginamos dėl trumpesnio pluošto ir sėklų derliaus. *Cannabis Indica* pasižymi plačiais lapų lapeliais, kurie yra išsidėstę arčiau vienas kito, jiems būdinga sodri alyvmedžio spalvos žaluma. Pats augalas yra žemesnis ir tankiai augantis, pasižymintis tankiu žiedynu. Šie augalai auginami toliau vienas nuo kito, siekiant gauti tankesnę žiedyną bei pasiekti didesnę THC koncentraciją ir naudojami kaip narkotinio tipo medžiaga. *Cannabis Ruderalis* būdingi įvairūs lapų lapeliai ir mažas augalo aukštis. Šių augalų aukštis dažniausiai siekia iki 0,6 m, šakų vainikas retas, suformuotas iš ilgesnių šakelių nei *Cannabis Indica*, lapeliai smulkūs. Šio tipo kanapės naudojamos dėl THC bei sėklų. Šis porūšis naudojamas norint sukurti reikiamomis savybėmis pasižyminčias *Cannabis Sativa* ir *Cannabis Indica* kanapių rūšis (Messina *et al.* 2015; Ingrao *et al.* 2015).

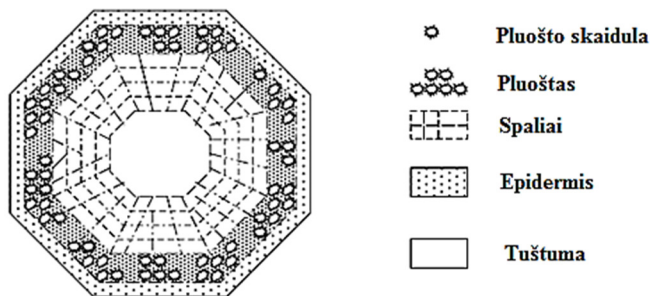
Kanapių sudėtyje yra unikalių cheminių junginių, vadinamų kanabinoidais, vienas iš kurių vadinamas tetrahidrokanabinoliu (THC), kuris veikia žmogaus psichiką, kitas – kanabidiolu (CBD), mažinančiu THC poveikį. *Cannabis Indica* ir *Cannabis Ruderalis* rūšies kanapėse yra daugiau THC tipo kanabinoidų nei CBD, o *Cannabis Sativa* rūšies kanapėse kanabinoido CBD yra daugiau nei THC (Myers 2007, Gruzdevienė 2011).

Pagal chemotipą, priklausomai nuo THC kiekio, kanapės skirstomos į tris grupes:

- Narkotinio tipo. THC koncentracija šiose kanapėse yra 1–20 %. Šio tipo kanapės veikia žmogaus psichiką ir iš jų gaminamos narkotinės medžiagos – marihuana ir hašišas.
- Vidutinio tipo. THC koncentracija šiose kanapėse yra 0,3–1 %. Šio tipo kanapės neveikia žmogaus psichikos arba ją veikia silpnai.

- Pluoštinio tipo. THC koncentracija šiose kanapėse yra $<0,3\%$. Šio tipo kanapės žmogaus psichikos neveikia, jos auginamos pluoštui ir sėkloms gauti (Gruzdevienė 2011).

Kanapių stiebas susideda iš skirtingų sluoksnių (1.1 pav.).



1.1 pav. Kanapių stiebo struktūra (Thomsen 2005)

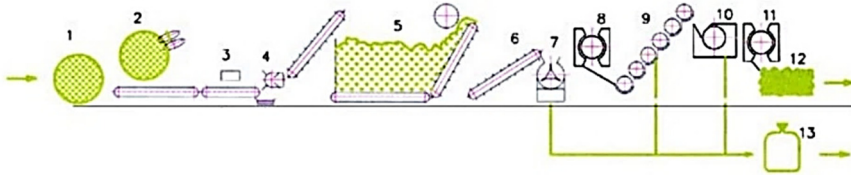
Fig. 1.1. The structure of hemp stem (Thomsen 2005)

Stiebo išorė padengta žieve, taip vadinamu epidermiu. Viduje kanapių stiebo yra sumedėjusių karnienos pluoštų, vadinamų spaliais. Kiekvienas pluoštas susideda iš atskirų pluoštelų (Pallesen 1996). Yra dviejų tipų pluoštai: ilgieji (5–55 mm ilgio) ir trumpieji (apie 2 mm ilgio) (Vogl *et al.* 1996). Stiebe pluoštas išsidėstęs nevienodai – daugiausia jo būna stiebo vidurinėje dalyje, o kiekis priklauso nuo kanapių veislės, dirvožemio, nuėmimo laiko, stiebo storio ir jo šakotumo (Jankauskienė *et al.* 2007).

1.3. Pluoštinių kanapių žaliavos perdirbimo technologija

Pluoštinių kanapių derliaus nuėmimo būdai priklauso nuo augalų augimo paskirties. Skirtingi nuėmimo metodai taikomi, kuomet pluoštinės kanapės auginamos ilgam arba trumpam pluoštui gauti. Kuomet tikslas gauti ilgąjį (tekstilinį) pluoštą, pluošto atskyrimo metu apdorojamas nesmulkintas, viso ilgio augalo stiebas. Pradiniam atskyrimo etape žaliava praleidžiama pro keletą porų dantytų volų, kurie susmulkina sumedėjusią stiebo dalį. Ši pluošto atskyrimo metu susidaranti atlieka vadinama kanapių spaliais ir šiame etape iš dalies atsiskiria nuo pluošto. Gautas ilgas kanapių pluoštas yra šukuojamas ir išvalomas nuo likusių spalių bei proceso metu susidariusio trumpojo pluošto (pakulų). Kai nėra siekiama gauti ilgąjį pluoštą, pluoštinių kanapių stiebai yra susmulkinami į 600–700 mm ilgio dalis ir paliekami pradalgėse išsiklojėti. Išsiklojėjusios stiebų dalys yra surenkamos ir iš

jų suformuojami ritiniai arba ryšuliai, kurie tiekiami tolimesniam žaliavos perdirbimui. Kanapių žaliavos perdirbimo schema pateikta 1.2 paveiksle.



1.2 pav. Kanapių žaliavos perdirbimo schema (Munder *et al.* 2004):

- 1 – kanapių ryšulys; 2 – smulkintuvas; 3 – elektromagnetas; 4 – akmenų išrinkiklis;
 5 – tarpinė laikymo talpa; 6 – transporteris; 7 – pluošto atskyrimo įrenginys;
 8 – džiovykla; 9 – valymo įrenginys; 10 – galutinio valymo įrenginys;
 11 – džiovykla; 12 – švarus pluoštas; 13 – spaliai

Fig. 1.2. Processing scheme of hemp raw material (Munder *et al.* 2004):

- 1 – hemp bundle; 2 – shredder; 3 – electromagnet; 4 – stone picking machine;
 5 – intermediate storage tank; 6 – transporter; 7 – fibre separation equipment;
 8 – dryer; 9 – cleaning machine; 10 – final cleaning machine; 11 – dryer;
 12 – clean fibre; 13 – shives

Susmulkintų kanapių stiebų ritinių ar ryšulių ardymas gali būti atliekamas:

- išsklaidant (žaliava paduodama į besisukančių dantytų volų sistemą, kurioje yra išsklaidoma);
- permalant (žaliava paduodama tarp dviejų į skirtingas puses besisukančių dantytų volų);
- pjaustant (žaliava paduodama į peilių sistemą, veikiančią giljotinos principu, kurioje yra supjaustoma į nustatyto dydžio dalis) (Pecenko 2008).

Išardžius pluoštinių kanapių žaliavos ritinius, atliekamas kitas technologinis procesas – dekokortikacija – mechaninis pluošto atskyrimas nuo sumedėjusios stiebo dalies. Šis procesas gali būti atliekamas keliais skirtingais būdais:

- stiebų sulaužymas. Stiebai praleidžiami tarp dviejų į skirtingas puses besisukančių krumpliaratių volų, tokiu būdu sulaužant stiebą ir atskiriant spalius nuo pluošto. Perdirbant šiuo būdu, žaliavai keliami ilgio ir drėgmės reikalavimai, nes per ilgi ir drėgni stiebai gali apsvyti aplink volus;
- stiebų malimas. Tai dideliu efektyvumu pasižymintis procesas, kurio metu pasiekiamas dalinis spalių atskyrimas. Šio proceso metu pluoštas atskiriamas geriau, tačiau galimi jo mechaniniai pažeidimai;
- stiebų brukimas. Kanapių žaliava suspaudžiama tarp dviejų besisukančių volų ir paduodama į bruktuvą, kuris šukuodamas iš pluošto atskiria spalius. Šis procesas gali būti priskiriamas prie pluošto valymo.

Atskirtas kanapių pluoštas turi būti išvalomas nuo jame esančių spalų ir kitų dalelių likučių. Tam tikslui pluoštas džiovinamas ir valomas. Pluošto valymui gali būti naudojami kelių rūšių įrenginiai:

- karšiklis-kratytuvas. Brukant šukomis ir kratant susmulkintą žaliavą, sunkesnės sumedėjusios stiebo dalelės pasišalina nukrisdamos;
- žingsninis valytuvas. Valymo įrenginyje esantys volai išpureną susmulkintą kanapių žaliavą ir oro srautu spaliai efektyviai atskiriami nuo pluošto;
- brukimo turbina. Susmulkinta kanapių žaliava suspaudžiama ir brukant daužoma, taip nuo pluošto atskiriant spalius.

Norint gauti labai švarų pluoštą, atskyrus spalius jis yra papildomai dar kartą džiovinamas ir valomas. Šiam tikslui naudojami dviejų skirtingų veikimo principų įrenginiai:

- valymo. Pluoštas suspaudžiamas ir brukamas besisukančiu dantytu būgnu, kuriuo iš pluošto pašalinami spalų ir kitų ankstesniuose procesuose atsiradusių dalelių likučiai;
- karšimo / šukavimo. Pluoštas praleidžiamas pro besisukančių dantytų volų sistemą, kur yra iššukuojami likę spaliai ir kitos priemaišos (Ama-ducci 2010).

Dekortikacijos, pluošto valymo ir kruopštaus valymo metu susidarę spaliai yra surenkami. Paprastai surinkti spaliai yra valomi nuo juose esančių dulkių, mineralinių priemaišų ir smulkaus pluošto likučių (pakulų). Šiam procesui gali būti naudojami būgno formos, skirtingų akučių dydžių besisukantys sietai. Būgnui besisukant, viduje esančios mentės varto spalius ir mažesnės dalelės išbyra pro sieto akutes ir yra surenkamos. Būgne likę kanapių spaliai surenkami ir panaudojami įvairiose srityse (Declerck *et al.* 2008).

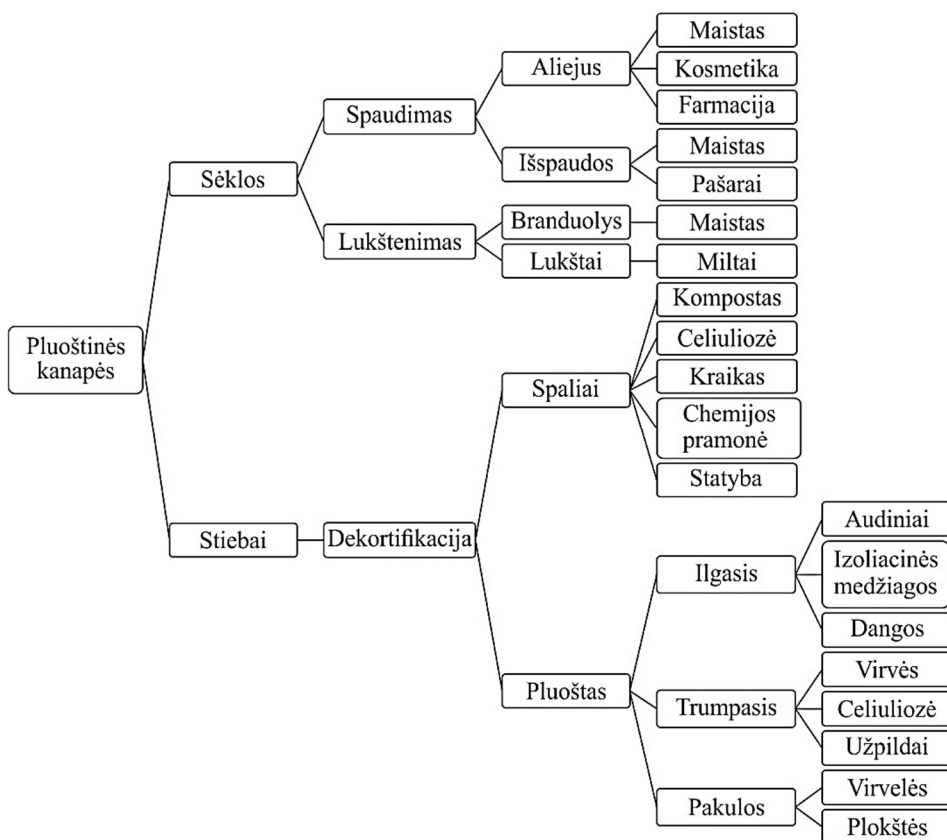
Be mechaninio pluošto atskyrimo būdų gali būti taikomi cheminiai (von Drach *et al.* 1999), garų sprogimo metodai (Kessler *et al.* 1998; Bjerre *et al.* 1997), taip pat apdorojimas fermentais (Leupin 1998). Šie metodai pramonėje nėra plačiai taikomi dėl konkurencingumo su kitais netekstilinio pluošto gavybos būdais ir didesnių energijos sąnaudų.

Kanapių žaliavos klojėjimas dažniausiai atliekamas dviem būdais: nuėmus sėklų derlių, nupjautus kanapių stiebus paliekant laukuose (natūraliai) arba nupjautą kanapių stiebų žaliavą mirkant vandenyje. Natūraliai klojėjant kanapių žaliavą, stiebai paliekami laukuose 2–3 savaitėms, priklausomai nuo oro sąlygų, kuomet veikiant atmosferos poveikiui suyra medžiagos, esančios tarp stiebo sumedėjusios dalies ir pluošto, dėl to palengvėja jo atskyrimas. Atšiauresnio klimato zonose, pvz. Suomijoje, dėl vyraujančių drėgnų rudens oro sąlygų, laukuose palikti stiebai išdžiūti nespėja, o nuimti žaliavą ir ją džiovinti priverstinai yra ekonomiškai neefektyvu, todėl taikoma metodika, pagal kurią stiebai laukuose paliekami per žiemą ir surenkami pavasarį (Pasila 2000). Tokiais būdais apdorotų

stiebų gauto pluošto spalva yra tamsesnė, bei jis pasižymi prastesne kokybe, nei pluoštas, gautas po žaliavos mirkymo vandenyje. Mirkant vandenyje, kanapių stiebų ryšuliai 8–14 dienų laikui pamerkami į vandenį. Mirkant suardomas organinis sluoksnis tarp stiebo sumedėjusios dalies ir pluošto, dėl to palengvėja pluošto atskyrimas (Tahir *et al.* 2011).

1.4. Pluoštinių kanapių panaudojimas pramonėje

Pluoštinės kanapės yra daugiafunkcis vienmetis pasėlis, iš kurio gaunamos sėklos, pluoštas ir spalviai. Augalo perdirbimo metu gauti produktai pasižymi labai plačiomis panaudojimo galimybėmis (1.3 pav.).



1.3 pav. Pluoštinių kanapių panaudojimo galimybės (Ingrao *et al.* 2015)

Fig. 1.3. Application possibilities of fibre hems (Ingrao *et al.* 2015)

Europos pluoštinių kanapių asociacijos (angl. *European Industrial Hemp Association* (EIHA)) duomenimis, 2017 metais Europos Sąjungoje buvo auginama apie 42 500 ha pluoštinių kanapių ir, lyginant su 2016 metais, šių pasėlių auginami plotai išaugo apie 30 % (2016 m. – 33 300 ha). Daugiausia pluoštinių kanapių Europoje augina Prancūzija, Nyderlandai, Baltijos šalys ir Rumunija. Tokį sėjamų plotų augimą lėmė didesnė produktų iš pluoštinių kanapių paklausa įvairiose srityse: maisto, automobilių, farmacijos pramonėse.

Nova institutas ir EIHA 2015 metais atliko išsamią 2013 metų pluoštinių kanapių derliaus rinkos analizę, kurios duomenimis, 2013 metais Europos Sąjungoje buvo deklaruojama 15 700 ha pasėlių. Iš šio ploto buvo gauta 85 000 tonos pluoštinių kanapių biomasės, kurią perdirbus gauta: 11 500 tonų sėklų, 25 000 tonų pluošto, 43 000 tonų spalių, 13 000 dulkių (iš kurių 60 % buvo panaudota kieto kuro briketų gamybai, likę 40 % – kompostui ir kitoms reikmėms). Duomenys rodo, kad pluoštinių kanapių žaliavos perdirbimo metu spalių gaunama apie 1,7 karto pagal masę daugiau nei pluošto.

Žemės ūkio informacijos ir kaimo verslo centro duomenimis, 2014 metais Lietuvoje deklaruotas pluoštinių kanapių plotas sudarė 1062,89 ha, 2015 metais – 2348,12 ha, 2016 metais – 2453,84 ha, 2017 metais – 2479,39 ha.

1.5. Pluoštinių kanapių pluošto savybės ir panaudojimo galimybės

Kanapių pluoštas yra vertingiausia augalo dalis (Ingrao *et al.* 2015). Kanapių pluoštas yra sudarytas iš celiuliozės, hemiceliuliozės, lignino, pektino, riebalų ir vašku, vandenyje tirpių medžiagų, dulkių (1.1 lentelė) (Akin 2010).

1.1 lentelė. Pluoštinių kanapių pluošto cheminė sudėtis (skirtingų autorių duomenys)
Table 1.1. Chemical composition of hemp fibres (data obtained by different authors)

Autorius, metai	Liebscher 1983	Triolo 1980	Vignon 1995
Celiuliozė	67	55–72	55–72
Hemiceliuliozė	16	7–12	7–19
Ligninas	3	2–5	2–5
Pektinai	1	–	–
Riebalai, vašakai	0,7	–	0,7–1,3
Dulkės	–	–	4

Cheminė pluošto sudėtis priklauso nuo augalo rūšies bei jos augimo sąlygų (Blackburn 2005, Faruk *et al.* 2012, Akin 2010). Kanapių pluoštas sudarytas iš atskirų plaušelių, kurių ilgis nuo 5 mm iki 55 mm, skersmuo 20–40 μm , sienelės storis 5–10 μm (Vignon *et al.* 1995).

Kanapių pluoštas pasižymi mažu tankiu, geromis termoizoliacinėmis ir akustinėmis savybėmis, ekologiškumu, mažesne kaina lyginant su sintetiniais pluoštais, tačiau turi trūkumų: linkęs absorbuoti drėgmę, kokybė ir mechaninės savybės priklauso nuo augimo sąlygų, ribota apdorojimo temperatūra, nėra atsparus ugnies poveikiui (Lackey *et al.* 2007).

Kanapių pluoštas gali būti naudojamas gaminant izoliacines medžiagas, kompozitines automobilių pramonės dalis, popieriaus gamyboje, tekstilėje ir kitose pramonės srityse. Šis pluoštas pasižymi geromis stipruminėmis savybėmis (tempimo stipris siekia 550–900 MPa, tamprumo modulis – 70 GPa (Ochi 2006)), todėl nuo praeito amžiaus 7-ojo dešimtmečio, ėmus domėtis ekologiškesne statyba ir medžiagomis, kanapių pluoštas pradėtas naudoti kompozitinių medžiagų stiprinimui, juo pakeičiant sintetinius pluoštus, pvz. stiklo pluoštą (Lackey *et al.* 2007, Shahzad 2013, Li *et al.* 2004, Merta *et al.* 2013).

Mokslininkas Ochi 2006 atliko kompozitų iš kanapių pluošto ir krakmolo pagrindu pagaminto rišiklio tyrimus. Gauti eksperimentinių tyrimų rezultatai rodo, kad esant 70 % kanapių pluošto, suformuotų kompozitų tempimo stipris siekė 365,4 MPa, o lenkimo stipris 222,7 MPa.

Mokslininkai Lopez *et al.* 2012 tyrė kanapių pluošto poveikį stipruminėms biopolimero, pagaminto krakmolo pagrindu, savybėms. Eksperimentinių tyrimų rezultatai rodo, kad nearmuoto kanapių pluoštu biopolimero stipris siekė 30,6 MPa, lenkimo stipris – 55 MPa. Į biopolimerinio kompozito sudėtį įdėjus 30 % kanapių pluošto, pagal gautus tyrimų rezultatus, tempimo stiprį pavyko padidinti iki 54,3 MPa, o lenkimo stiprį – iki 102,6 MPa. Šie mokslininkų gauti tyrimų rezultatai rodo, jog dėl didelio mechaninio stiprio kanapių pluoštas yra tinkama medžiaga, siekiant padidinti tempimo ar lenkimo stiprį bei pakeisti kai kuriuos sintetinius pluoštus, naudojamus kompozitinių medžiagų stiprinimui.

Kanapių pluošto plaušas sudarytas iš 10–40 atskirų plaušelių, o šių plaušelių struktūra pasižymi uždromis poromis (Bax *et al.* 2008). Dėl savo porėtos struktūros ir mažo tankio kanapių pluoštas pasižymi šilumą izoliuojančiomis savybėmis. Esant 20–45 kg/m^3 tankiui, šio augalinės kilmės pluošto šilumos laidumo koeficientas yra 0,040–0,060 $\text{W/(m}\cdot\text{K)}$, todėl yra tinkamas termoizoliacinių medžiagų gamybai.

Nova instituto ir EIHA duomenimis, iš viso 2013 metais Europos Sąjungoje gauto pluošto 57 % buvo panaudoti popieriaus gamybai ir kaip celiuliozinė žaliava kitose pramonės šakose, 26 % – izoliacinių medžiagų gamyboje, 14 % – biokompozitų gamyboje, 3 % – techninei tekstilei.

1.6. Pluoštinių kanapių spalų savybės ir panaudojimo galimybės

Kanapių spaliai yra atlieka, gaunama kanapių žaliavos perdirbimo metu, kuomet gaunamas kanapių pluoštas. Spaliai sudaro 65–75 % kanapių stiebų masės. Kanapių spalų cheminė sudėtis įvairiuose literatūros šaltiniuose nurodoma skirtinga (1.2 lentelė). Tai lemia rūšių įvairovė ir skirtingos augalų augimo sąlygos.

1.2 lentelė. Pluoštinių kanapių spalų cheminė sudėtis (skirtingų autorių duomenys)

Table 1.2. Chemical composition of fibre hemp shives (data obtained by different authors)

Autorius, metai	Stevulova <i>et al.</i> 2014	Cigasova <i>et al.</i> 2014	Vignon 1995	Triolo 1980	Kozlovski 1997
Celiuliozė	44,5	44,2	34–44	34–44	40–52
Hemiceliuliozė	32,78	30,3	18	31–37	–
Ligninas	21,4	24,4	19–28	–	22–30
Pektinai	–	–	4	–	–
Riebalai, vašakai	–	–	1	–	–
Dulkės	3,04	1,4	1,2	–	–
Vandenyje tir- pios medžiagos	3,57	3,5	–	–	–

Kanapių spaliai sudaryti iš atskirų sumedėjusių plaušelių, kurių ilgis svyruoja nuo 200 μm iki 600 μm , skersmuo panašus kaip ir atskirų pluošto plaušelių (10–30 μm), o plaušelio sienelės storis apie 5–10 kartų plonesnis nei pluošto plaušelio (1–2 μm) (Vignon *et al.* 1995).

Prancūzų mokslininkai Ngyuen *et al.* 2009 yra tyrę kanapių spalų fizikines savybes. Tyrimams naudoti švarūs, be smulkaus pluošto dalelių, spaliai pasižymėjo šiomis savybėmis: piltinis tankis – 113 kg/m^3 , dalelių tankis – 256,4 kg/m^3 , kietųjų dalelių (kietosios fazės) tankis – 1465 kg/m^3 , dalelių poringumas – 60 %, tuštymėtumas – 33 %, maksimali vandens sugertis po dviejų parų mirkymo – 406 % pagal sausų dalelių masę, drėgnis – 12%. Kadangi spalų dalelės yra labai poringos, todėl jos pasižymi dideliu ir greitu vandens įgėriu – 50 % maksimalaus vandens kiekio jos sugeria per pirmąją minutę.

Mokslininkai Page *et al.* 2017 nustatė, kad kanapių spalų vandens sugertis po 48 valandų mirkymo siekia apie 450 % pagal masę, kuri yra žymiai didesnė, lyginant su linų spaliais (215 % po 48 valandų mirkymo).

Kanapių spaliai pasižymi mažu tankiu ir dideliu poringumu, tai lemia geras termoizoliacinės savybės. Balčiūnas *et al.* 2012 atliko kanapių spalių šilumos koeficiento matavimus, kurių metu gauti rezultatai parodė, kad spalių, kurių tankis kito nuo 92 kg/m^3 iki 108 kg/m^3 , šilumos laidumo koeficientas kito nuo $0,055 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ iki $0,051 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Dėl gerų termoizoliacinių savybių kanapių spalius galima naudoti kaip užpildinę šilumą izoliuojančią medžiagą.

1.7. Kompozitų iš pluoštinių kanapių spalių gamybai naudojami rišikliai

Naudojant skirtingų rūšių rišamąsias medžiagas ir jas įvairiais kiekiais maišant su kanapių spaliais, gaunami mišiniai su skirtingomis fizikinėmis-mechaninėmis savybėmis ir plačia panaudojimo sritimi (pvz.: apkrovą laikančios, šilumą izoliuojančios, garsą sugeriančios konstrukcijos ar elementai) (Arnaud *et al.* 2012). Kaip rišamoji medžiaga gali būti naudojamos kalkės, cementas, molio milteliai, įvairios dervos, gipsas, krakmolai (Balčiūnas *et al.* 2013, Theis *et al.* 2002, Preikss *et al.* 2013, Manzi *et al.* 2013).

1.7.1. Neorganinės kilmės rišikliai

Atliekant mokslinės literatūros analizę pastebėta, kad daugiausia tyrimų atlikta su medžiagomis, pagamintomis iš spalių ir kalkių mišinio, vadinamomis kanapių betonu (angl. *hemp concrete* (HC), *lime-hemp concrete* (LHC)), kuris pradėtas gaminti praėjusio amžiaus 9-ajame dešimtmetyje.

Nustatyta, kad kanapių betonai turi mažą neigiamą poveikį aplinkai ir teigiamą šiltnamio efekto mažinimą (Boutin *et al.* 2005). Augdamos pluoštinės kanapės iš aplinkos absorbuoja CO_2 dujas, reikalingas fotosintezės procesui, kuomet susidaro celiuliozė, iš kurios sudarytas pluoštas ir spaliai. Kanapių betonui kietėjant, vyksta kalkių karbonizacijos reakcija, kuriai vyksti reikalingos CO_2 dujos. Apskaičiuota, kad 1 m^2 ir 260 mm storio siena, per 100 metų eksploatacijos ciklą iš atmosferos išvalo 14–35 kg CO_2 dujų, įskaitant dujas, sunaudotas kanapių spalių biomasei gauti bei reikalingas kalkių karbonizacijos reakcijoms vyksti (Evrard *et al.* 2006, Walker *et al.* 2014, Boutin *et al.* 2005).

Šio tipo medžiaga pasižymi porėta struktūra, kuri lemia mažą šilumos laidumo koeficiento vertę: priklausomai nuo mišinio formavimo parametrų, šilumos laidumo koeficientas svyruoja nuo $0,06 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ iki $0,12 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ (Arnaud *et al.* 2012). Prancūzijos mokslininkai Arnaud *et al.* 2001 tyrė aštuonių skirtingų kanapių betono mišinių šilumos laidumo koeficientą. Gauti eksperimentinių tyrimų rezultatai parodė, kad šilumos laidumo koeficientas kito nuo $0,07 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ iki $0,11 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Mokslininkas Evrard 2003 tyrė kanapių betoną,

kurio šilumos laidumo koeficientas buvo $0,17 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Mokslininkai Benfratello *et al.* 2013 tyrė iš kanapių spalių ir hidraulinių bei gesintų kalkių mišinio suformuotus kompozitus. Gauti šilumos laidumo koeficiento tyrimo rezultatai parodė, kad kompozitų, kurių tankis kito nuo $377 \text{ kg}/\text{m}^3$ iki $611 \text{ kg}/\text{m}^3$, šilumos laidumo koeficiento vertė kito nuo $0,0899 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ iki $0,1408 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Rezultatų analizė parodė, kad šių gaminių šiluminės savybės tiesiogiai proporcingos gaminių tankiui – didėjant tankiui, didėja šilumos laidumo koeficientas. Mokslininkas Balčiūnas 2015 tai paaiškina didėjančiais šilumos nuostoliais per kietąjį medžiagos karkasą.

Nors kanapių betonas pasižymi geromis šilumą izoliuojančiomis savybėmis, tačiau ši medžiaga nėra atspari mechaniniams poveikiams. Atlikus gniuždymo įtempių tyrimus, mokslininkai Evrard 2003 ir Arnaud *et al.* 2006 atitinkamai gavo tokius eksperimentinių tyrimų rezultatus: nuo $0,2 \text{ MPa}$ iki $0,5 \text{ MPa}$ ir nuo $0,4 \text{ MPa}$ iki $1,2 \text{ MPa}$. Mokslininkai Arnaud *et al.* 2012 tyrė kompozitus iš kanapių spalių ir skirtingų klasių hidraulinių kalkių. Gautų kompozitų, kietintų 28 paras 20°C temperatūros ir 50 % santykinio oro drėgnio aplinkoje, eksperimentinių tyrimų rezultatai parodė, kad kompozitų gniuždymo įtempis kito nuo $0,1 \text{ MPa}$ iki $0,31 \text{ MPa}$, kai kompozitų tankis kito nuo $460 \text{ kg}/\text{m}^3$ iki $480 \text{ kg}/\text{m}^3$. Švedų mokslininkai Bruijn *et al.* 2009 tyrė kompozitus iš kanapių spalių ir gesintų bei hidraulinių kalkių. Eksperimentinių tyrimų rezultatai parodė, kad šių kompozitų stipris gniuždant buvo nuo $0,15 \text{ MPa}$ iki $0,2 \text{ MPa}$. Dėl mažo mechaninio patvarumo tokio tipo medžiaga negali būti naudojama laikančiųjų konstrukcijų ar elementų gamybai, todėl turi būti kombinuojama su mediniu ar kito tipo laikančiuoju karkasu arba naudojama kaip įprastinė termoizoliacinė medžiaga (Nguyen *et al.* 2010).

Atlikus skirtingais būdais suformuotų gaminių (suformuotų blokų, suplūktų ir išpurkšto mišinio) tyrimus, nustatyta, kad gautos medžiagos tankis gali būti nuo $300 \text{ kg}/\text{m}^3$ iki $600 \text{ kg}/\text{m}^3$, o poringumas siekti apie 65 % (Allin 2005). Esant 23°C temperatūros ir 50 % santykinio oro drėgnio aplinkai, gaminių šilumos laidumo koeficientas kinta nuo $0,07 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ iki $0,2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (Collet 2004).

Siekiant pagerinti kompozitų su kanapių spalių užpildu mechanines savybes, vietoje kalkinio rišiklio naudojami cementiniai rišikliai arba kalkių ir cemento mišiniai. Kai mišinio gamybai naudojamas cementinis rišiklis, organinės kilmės užpildai (spaliai, pjuvenos, medienos drožlės ir kt.) gali išskirti junginius, sulėtinančius cemento rišimąsi. Didžiausią neigiamą poveikį turi lengvai vandenyje tirpstantys angliavandeniai (Naujokaitis 2007, Frybott *et al.* 2008). Kaip minėta anksčiau literatūros apžvalgoje, skirtingų autorių duomenimis kanapių spaliuose yra nuo 18 % iki 37 % hemiceliuliozės. Ji sudaryta iš polisacharidų, kurie šarmi-nėje aplinkoje (ją sudaro cemento mišinys, dengiantis organinį užpildą) hidroli-zuojasi ir iš pradinių medžiagų susidaro vandenyje tirpūs cukrūs (Naujokaitis 2007, Thomas *et al.* 1983, Bilba *et al.* 2003).

Vandenyje tirpiuose organiniuose junginiuose esančios HO–C–H grupės yra absorbuojamos ant cemento dalelių paviršiaus, taip sudarydamos plėvelę, trukdančią vandeniui patekti į dalelės branduolį (Ahn 1981). Tokiu atveju, kai naudojama cementinė rišamoji medžiaga, esminis kompozitų su organinės kilmės užpildais gamybos ypatumas yra jų mineralizavimas, t. y. apdorojimas įvairiomis mineralinėmis ar organinėmis medžiagomis, mažinančiomis iš užpildų išsiskiriančių medžiagų žalingą poveikį rišamajai medžiagai bei pagerinančiomis sukibimą tarp užpildo dalelių ir rišiklio (Marčiukaitis 1998, Małaszkiwicz *et al.* 2008). Kaip mineralizatoriai gali būti naudojami kalcio chloridas (CaCl_2), aliuminio sulfatas ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), skystas stiklas (Koporaev *et al.* 1977).

Slovakų mokslininkai Cigasova *et al.* 2013 formavo ir tyrė kompozitus iš kanapių spalų užpildo, kaip rišiklį naudojant hidraulinių kalkių ir portlandcemenčio CEM I 42,5 R mišinį, bei Mg–O cementą. Naudojant rišiklį iš kalkių ir portlandcemenčio mišinio, gautų kompozitų tankis kito nuo 808 kg/m^3 iki 1156 kg/m^3 , šilumos laidumo koeficientas nuo $0,171 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ iki $0,531 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, gniuždymo įtempis nuo $0,7 \text{ MPa}$ iki $0,8 \text{ MPa}$. Panaudojus Mg–O cemento rišiklį, kompozitų tankis kito nuo 1113 kg/m^3 iki 1285 kg/m^3 , šilumos laidumo koeficientas nuo $0,069 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ iki $0,086 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, gniuždymo stipris nuo $1,6 \text{ MPa}$ iki $2,2 \text{ MPa}$.

Mokslininkai Balčiūnas *et al.* 2013 formavo ir tyrė kompozitus iš kanapių spalų ir skirtingų rišamųjų medžiagų (cemento, kalkių, molio, krakmolo). Geriausiomis stipruminėmis savybėmis pasižymėjo kompozitas, kuriam kaip rišamoji medžiaga buvo panaudotas cementas – tankiui esant 519 kg/m^3 , gniuždymo įtempis esant 10 % santykinėi deformacijai siekė $1,55 \text{ MPa}$. Mokslininkai Balčiūnas *et al.* 2015 atliko tyrimus kompozitų, suformuotų iš kanapių spalų ir cementinio rišiklio, panaudojus kompleksinį organinio užpildo mineralizatorių, sudarytą iš aliuminio sulfato ir gesintų kalkių mišinio. Kompozitų, suformuotų iš nemineralizuotų kanapių spalų, gniuždymo įtempis po 28 parų kietėjimo buvo $1,79 \text{ MPa}$, kai tankis 819 kg/m^3 . Panaudojus kompleksinį mineralizatorių, sudarytą iš 18 % aliuminio sulfato ir 36 % gesintų kalkių, kompozitų gniuždymo įtempis po 28 parų kietėjimo sudarė $8,03 \text{ MPa}$, kai tankis 1079 kg/m^3 . Kompozitų, suformuotų iš nemineralizuotų ir mineralizuotų spalų, šilumos laidumo koeficientas atitinkamai siekė $0,103 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ir $0,179 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Siekiant išvengti kanapių spalų mineralizavimo, cementinį rišiklį galima būtų keisti gipsiniu, kuris nesukelia kietėjimą stabdančių medžiagų išsiskyrimo iš spalų (Koporaev *et al.* 1977).

Mokslininkai Brenci *et al.* 2014 tyrė kompozitų su gipso rišamąja medžiaga šilumos laidumo koeficientą, kuomet užpildu buvo naudoti skirtingi kiekiai kanapių spalų ir medienos skiedros. Iš kanapių spalų, medienos skiedrų, gipso ir vandens buvo ruošiamas mišinys, kuris, sudėjus į formą, buvo presuojamas ir formuojamas 20 mm storio gaminy. Gauti kompozitai pasižymėjo šilumos laidumo koeficientu, kintančiu nuo $0,1299 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ iki $0,1508 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, esant tankiui

nuo 420 kg/m^3 iki 1255 kg/m^3 . Geriausiomis šilumą izoliuojančiomis savybėmis pasižymėjo kompozitai, kuriems buvo panaudotas vienodas kiekis medienos skiedrų ir kanapių spalių bei mažiausias kiekis vandens. Latvijos mokslininkai Preikss *et al.* 2013 formavo ir tyrė kompozitus iš trijų skirtingų pluoštinių kanapių rūšių spalių, gipso ir paviršių aktyvinančio priedo. Atlikus eksperimentinius tyrimus gauta, kad panaudojus 3–5 mm dalelių dydžio, Bialobrzescie rūšies pluoštinių kanapių spalį, gauti kompozitai, kurių gniuždymo stipris buvo 0,29 MPa, lenkimo stipris 0,28 MPa, esant 390 kg/m^3 tankiui. Palyginus panašaus tankio kompozitų ir vienos gipso tešlos bandinių stiprumines savybes, gauta, kad kanapių spalių užpildas pagerina lenkimo stiprį ir šilumines kompozito savybes, tačiau sumažina gniuždymo įtempio vertę.

1.7.2. Organinės kilmės rišikliai

Kompozitų iš kanapių spalių gamybai kaip rišiklis gali būti naudojamas sapropelis. Tai ežerų ir pelkių dugne aptinkama sudėtinė organinės ir neorganinės kilmės medžiaga, didžiąja dalimi sudaryta iš planktono, bentoso, dumblių ir kitų hidrofitų liekanų, susisluoksniavusių su smėlio, molio ir klinčių dalelėmis (Mikulionienė *et al.* 2009, Menzell *et al.* 2003, Capozzi *et al.* 2003).

Mokslininkai Balčiūnas *et al.* 2016 formavo ir tyrė skirtingų sudėčių kompozitus iš kanapių spalių užpildo, sapropelio rišiklio bei iš smulkių celiuliozės plaušelių sudaryto armuojančio priedo. Atlikus eksperimentinius tyrimus nustatyta, kad tokio tipo kompozitų šilumos laidumo koeficientas kinta nuo $0,059 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ iki $0,073 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, kai tankis kinta nuo 210 kg/m^3 iki 410 kg/m^3 , gniuždymo įtempis esant 10 % santykinėi deformacijai kinta nuo 0,61 MPa iki 2,08 MPa.

Latvijos mokslininkų Pleiksnis *et al.* 2015 suformuoti kompozitai iš kanapių spalių ir sapropelio rišamosios medžiagos pasižymėjo mažu šilumos laidumu, kintančiu nuo $0,0510 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ iki $0,0605 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, gniuždymo stipriu nuo 0,016 MPa iki 0,148 MPa, lenkimo stipriu nuo 0,007 MPa iki 0,031 MPa, kai kompozitų tankis kito nuo 112 kg/m^3 iki 196 kg/m^3 .

Kraskolas yra dviejų makromolekulinių junginių, amilozės ir amilopektino mišinys, kurio suminė cheminė formulė $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n$ (Shannon *et al.* 2009, Ramonaitytė 2013). Amilozė yra linijinis kraskolo komponentas, sudarytas iš gliukozės liekanų, kurios tarpusavyje sujungtos α -1,4- glikozidiniais ryšiais (Manners 1989). Amilopektinas yra šakotasis kraskolo komponentas, kuriame linijinė gliukozės liekanų grandinė yra periodiškai papildyta α -1,6- glikozidiniais ryšiais (Takeda *et al.* 1992, Ramonaitytė 2013). Kraskolas yra balti milteliai, sudaryti iš 2–150 μm dydžio grūdelių, kurių morfologija priklauso nuo žaliavos, iš kurios jie buvo išgauti, ir jos augimo sąlygų (Ramonaitytė 2013). Kraskolo grūdeliai netirpūs vandenyje ir organiniuose tirpikliuose, o išdžiovinti yra labai higroskopiški ir greitai sugeria aplinkoje esančią drėgmę. Didinant temperatūrą, vandenyje esantys

krakmolo grūdėliai ima brinkti, nes vanduo suardo vandenilinius ryšius tarp makromolekulių, dėl to padidėja jų tūris (1 brinkimo stadija). Keliant temperatūrą toliau, krakmolo grūdėlių tūris padidėja, jie praranda savo struktūrą ir gaunama klampi suspensija (2 brinkimo stadija). Toliau šildant, krakmolo grūdėliai plyšta – jie toliau nebebrinksta ir susidaro koloidinis tirpalas, kurį sudaro išbrinkę krakmolo grūdėliai (3 brinkimo stadija). Šis reiškinys vadinamas krakmolo kleisterizacija (Wajira *et al.* 2006, Ramonaitytė 2013). Skirtingiems krakmolams būdingos skirtingos brinkimo stadijų pradžios temperatūros (°C): kukurūzų krakmolui – 62, 67 ir 72; bulvių krakmolui – 58, 63 ir 68; kviečių krakmolui – 58, 61 ir 64; ryžių krakmolui – 68, 74 ir 78 (Biliaderis 2009).

Terminiškai apdorojant krakmolą, keičiasi polisacharidų molekulės. Iki 130 °C temperatūros krakmolo molekulėse atskykla prijungtas vanduo ir keičiasi dalelės struktūra: atsiranda nauji, toliau kintantys polimeriniai junginiai. Skilimo produktai jungiasi α - arba β - 1,6, 1,4, 1,2- glikozidiniais ryšiais ir polisacharidų molekulės išsišakoja. 130–180 °C temperatūroje skyla krakmolo α -1,4 ir α -1,6 glikozidiniai ryšiai, nuo kai kurių gliukozės liekanų atskykla vandens molekulės ir susidaro anhidritai, kurie gali jungtis skersiniais glikozidiniais ryšiais su gretimomis polisacharidų grandinėmis (Ramonaitytė 2013).

Europos krakmolo pramonės (angl. *The European Starch Industry*) svetainės duomenimis, 2016 metais Europos Sąjungoje buvo pagaminta 10,7 mln. tonų krakmolo, kurio didžiąją dalį sudarė kukurūzų (47 %) ir kviečių (40 %) krakmolos. Nurodyta, kad 31 % krakmolo panaudojama konditeriniams gaminiais ir gėrimams, 30 % kitiems maisto pramonės produktams, 29 % popieriaus pramonėje, o likusi dalis – chemijos ir farmacijos pramonėje, pašarų bei kitų ne maisto produktų gamyboje.

Praeitis amžiaus 8-ojo dešimtmečio pradžioje krakmolos pradėtas naudoti bioplastikų gamyboje (Curvelo *et al.* 2001). Didžiausi jo privalumai yra žema kaina, didelė pasiūla ir aspektas, kad jis gaminamas iš atsinaujinančių išteklių, todėl gali būti gaminamas iš kelių skirtingų žaliavų. Krakmolos kartu su plastifikatoriumi (vandeniu, glicerinu, sorbitoliu), esant aukštomis temperatūroms (90–180 °C), skystėja ir lydosi, dėl to gali būti naudojamas ekstruzijos ar kitu būdu gaminamų bioplastikų gamyboje (Carvalho 2008). Plastikai gali būti gaminami iš kviečių, bulvių, ryžių krakmolo, tačiau dėl mažiausios kainos plačiausiai naudojamas kukurūzų krakmolos, pasižymintis geresnėmis adhezinėmis savybėmis, lyginant su pagamintu iš kitų žaliavų (Singh *et al.* 2003). Biologiškai skaidžių plastikų poreikis padidėjo po XX amžiaus 8-ojo dešimtmečio naftos krizės, kuomet labai išaugo jos kaina. Po dešimtmečio pradėta gaminti biologiškai skaidžias plėveles, lakštus ir kitas medžiagas. Tokio tipo medžiagos tampa vis populiareesnės dėl mažesnės kainos bei gamybai naudojamų žaliavų iš atsinaujinančių išteklių (Chandra *et al.* 1998). Atlikta daug kompozitų tyrimų, kurių gamybai naudotas krakmolos ir įvairūs sintetiniai ir natūralūs pluoštai iš atsinaujinančių išteklių

(Averous *et al.* 2004, Curvelo *et al.* 2001, Mohanty *et al.* 2000). Mažas atsparumas vandens poveikiui ir mechaninių savybių pokyčiai, kintant aplinkos sąlygoms, riboja platesnį krakmolo naudojimą bioplastikų gamyboje (Averous 2004, Ashok *et al.* 2018).

Prancūzijos mokslininkai Bourdot *et al.* 2017 kūrė ir tyrė kompozitus iš 0–5 mm ir 0–20 mm dydžio, tarpusavyje skirtingais kiekiais sumaišytų (15 % ir 85 %, bei 30 % ir 70 %), spalių. Jiems surišti naudojamas krakmolas, kurio kiekis buvo išreikštas spalių / krakmolo santykiu ir buvo lygus 8 ir 10, o krakmolo / vandens santykis buvo lygus 0,18. Kompozitai šiluminių ir mechaninių savybių tyrimams buvo formuojami mišinį suspaudžiant 0,25 MPa apkrova ir išlaikant aplinkos sąlygomis 40–50 parų. Suformuotų kompozitų tankis kito nuo 182,0 kg/m³ iki 188,3 kg/m³. Tokie kompozitai labai stipriai absorbuoja aplinkoje esančią drėgmę, nes 50 °C temperatūroje išdžiovintų kompozitų tankis sumažėjo iki 126 kg/m³–143 kg/m³. Lyginant su kompozitais, kurių gamybai naudoti kalkiniai ar cementiniai rišikliai, šių kompozitų mechaninės savybės yra prastesnės. Tokio tipo kompozitų gniuždymo įtempis esant 25 % santykinei deformacijai buvo nuo 0,57 MPa iki 0,63 MPa, tempimo stipris – nuo 0,08 MPa iki 0,11 MPa, tamprumo modulis – nuo 2,04 MPa iki 2,47 MPa. Dėl mažo tankio ir didelio poringumo (apie 89 %) kompozitai pasižymi geromis termoizoliacinėmis savybėmis – šilumos laidumo koeficientas kinta nuo 0,0634 W/(m·K) iki 0,0738 W/(m·K) esant vidutinei 23 °C matavimo temperatūrai.

Mokslininkai Balčiūnas *et al.* 2013 formavo ir tyrė kompozitus iš kanapių spalių ir krakmolo rišiklio. Esant 260 kg/m³ kompozitų tankiui šilumos laidumo koeficiento vertė siekė 0,074 W/(m·K).

Kompozitų, gaminamų iš kanapių spalių, fizikinės ir mechaninės savybės priklauso nuo kanapių spalių dalelių dydžio ir formos, rišiklio savybių bei dalelių ir rišiklio sąveikos (Stevulova *et al.* 2013, Sandrine *et al.* 2015). Siekiant padidinti kontaktinių zonų tarp kompozito užpildo ir rišiklio efektyvumą, užpildai gali būti apdorojami įvairiomis medžiagomis (natrio hidroksidas (NaOH), etilendiamintetracto rūgštis (EDTA), kalcio hidroksidas (Ca(OH)₂), polietileniminas (PEI), kalcio chloridas (CaCl₂)) (Sandrine *et al.* 2015, Kalia *et al.* 2009).

Nagrinėjant mokslinę literatūrą pastebėta, kad pluoštinių kanapių spaliai dažniausiai apdorojami NaOH. Šia medžiaga apdorojant organinį užpildą, pašalinamos paviršių dengiančios medžiagos (vaškai, aliejai) bei padidinamas paviršiaus šiurkštumas, tai užtikrina geresnį sukibimą tarp dalelių ir rišiklio.

Mokslininkai Sandrine *et al.* 2015 tyrė kompozitus iš krakmolo ir NaOH apdorotų ir neapdorotų spalių. Kompozitų iš neapdorotų kanapių spalių gniuždymo stipris sudarė 0,4±0,026 MPa. Kompozito gamybai panaudojus NaOH tirpalu apdorotus kanapių spalius, stipris gniuždant padidėjo iki 0,8±0,03 MPa. Atlikus kompozitų lenkimo stiprio bandymus, gauta, kad lenkimo stipris didesnis, kai panaudoti kanapių spaliai buvo apdoroti NaOH tirpalu, kuomet buvo pasiektas

0,25±0,028 MPa stipris, o panaudojus neapdorotus spalius stipris siekė 0,15±0,035 MPa. Pagal gautus eksperimentinių tyrimų rezultatus matyti, kad kanapių spalių paviršiaus apdorojimas pagerina mechanines gauto kompozito savybes, tačiau padidina jo tankį (177 kg/m³ – neapdorotų, 210 kg/m³ – apdorotų).

Mokslininkai Le *et al.* 2015 tyrė kompozitus iš skirtingų frakcijų kanapių spalių (0–15 mm ir 0–20 mm) ir skirtingo kiekio krakmolo (spalių / krakmolo santykis kito nuo 6 iki 14). Kompozitai buvo formuojami pradinį paruoštą mišinį suspaudžiant pradine 0,25 MPa apkrova ir džiovinant 20±2 °C temperatūros ir 50±5 % santykinio oro drėgnio aplinkoje. 0–15 mm frakcijos kanapių spalių kompozitų tankis kito nuo 163,6 kg/m³ iki 169,1 kg/m³, gniuždymo įtempis, esant 5 % santykiniai deformacijai kito nuo 0,03 MPa iki 0,08 MPa, tempimo stipris kito nuo 0,08 MPa iki 0,13 MPa, tamprumo modulis nuo 1,63 MPa iki 2,04 MPa. Gamybai panaudojus 0–20 mm dydžio kanapių spalius, kompozitų tankis kito nuo 168,1 kg/m³ iki 174,3 kg/m³, gniuždymo įtempis, esant 5 % santykiniai deformacijai, kito nuo 0,014 MPa iki 0,045 MPa, tempimo stipris kito nuo 0,03 MPa iki 0,08 MPa, tamprumo modulis – nuo 1,30 MPa iki 1,89 MPa.

1.7.3. Kiti rišikliai

Mokslininkai Manzi *et al.* 2013 kūrė ir tyrė kompozitus su skirtingo dydžio kanapių spalių užpildu ir neorganinės bei organinės-neorganinės kilmės patentuotais rišikliais, naudojant presavimą ir terminį mišinio apdorojimą. Buvo suformuoti dviejų tipų kompozitai: mažo tankio kaip termoizoliaciniai gaminiai ir didelio tankio kaip statybiniai / baldiniai gaminiai, kurie gali būti alternatyva fenolioformaldehido dervomis surištomis medienos skiedrų plokštėms. Atlikus tyrimus nustatyta, kad termoizoliacinio tipo gaminiai pasižymi šilumos laidumo koeficientu, kintančiu nuo 0,087 W/(m·K) iki 0,138 W/(m·K), gniuždymo įtempiu esant 10 % santykiniai deformacijai nuo 1,9 MPa iki 3,0 MPa, lenkimo stipriu nuo 3,5 MPa iki 6,8 MPa, kai tankis kito nuo 620 kg/m³ iki 640 kg/m³. Statybinio / baldinio tipo gaminių tankiui esant nuo 1260 kg/m³ iki 1280 kg/m³, gniuždymo įtempis siekė 5,5 MPa, o lenkimo stipris kito nuo 2,1 MPa iki 17,5 MPa. Gauti rezultatai rodo, kad tokio tipo gaminiai, kurių gamybai buvo naudojami kanapių spaliai, pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis.

Mokslininkai Sassoni *et al.* 2014 tyrė kompozitus iš skirtingų dydžių kanapių spalių ir skirtingų kiekių rišiklio, pagaminto magnio oksido ir augalinių baltymų pagrindu. Pagamintos mažo tankio plokštės pasižymi šiomis savybėmis: mažas šilumos laidumo koeficientas (0,078 W/(m·K)), gniuždymo įtempis, esant 10 % santykiniai deformacijai – 1,15 MPa, lenkimo stipris – 0,9 MPa, tempimo stipris – 0,18 MPa. Kuomet tankis padidėja iki 640 kg/m³, suprastėja šiluminės kompozito savybės (šilumos laidumo koeficientas padidėja iki 0,138 W/(m·K)), tačiau page-

rėja mechaniniai rodikliai. Tankiui esant tarp 1025 kg/m^3 ir 1280 kg/m^3 pastebimas didelis kompozito mechaninių rodiklių padidėjimas (lenkimo stipris: 10,08–17,47 MPa; tempimo stipris 0,82–1,88 MPa). Mazhoud *et al.* 2017 formavo ir tyrė kompozitus iš kanapių spalų ir molio rišiklio. Gautų bandinių tankis kito nuo 350 kg/m^3 iki 550 kg/m^3 , gniuždymo stipris nuo 0,39 MPa iki 0,48 MPa, tempimo stipris nuo 0,021 MPa iki 0,026 MPa. Siekiant pagerinti mechanines savybes, buvo panaudoti kalkių, cemento ir kalkių cemento mišinio priedai. Gautų gaminių gniuždymo stipris padidėjo iki 0,47–0,68 MPa, tempimo stipris iki 0,026–0,059 MPa, o geriausi rezultatai pasiekti naudojant cemento ir kalkių – cemento mišinio priedus. Kanapių spaliai taip pat naudoti kaip užpildas cemento, kalkių, smėlio ir vandens kompozicijoje, formuojant atitvarines konstrukcijas (Gherghişan *et al.* 2013a, Gherghişan *et al.* 2013b), gaminant lengvąjį betoną, naudojant metakaolino ir kalkių mišinio rišiklį (Eires *et al.* 2006).

Savaiminį lignoceliuliozinių žaliavų surišimą lemia medžiagoje esantis ligninas. Buvo įrodyta, kad ligninas gali veikti kaip natūralus rišiklis, kuomet aukštoje temperatūroje įvyksta lignino plastifikavimasis ir jis kompozicijoje atlieka matricos vaidmenį, surišdamas atskiras daleles (Dam *et al.* 2004). Pagal savaiminio susirišimo technologiją yra suformuotos plokštės naudojant įvairius augalinės kilmės pluoštus, taip pat ir kanapių spalius (Halvarsson *et al.* 2009, Nonaka *et al.* 2013, Okuda *et al.* 2006a, Brazdauskas *et al.* 2015). Siekiant pagerinti mechanines tokio tipo plokščių savybes, dažnai atliekamas papildomas pradinės žaliavos apdorojimas. Vienas paprasčiausių būdų yra dalelių susmulkinimas, kurio metu sumažinamas plaušelių dydis ir padidinamas paviršiaus plotas, dėl to padidėja kontaktinių zonų kiekis tarp dalelių, kurias sustiprina iš žaliavos plaušelių išsiskiriantis ligninas (Okuda *et al.* 2004). Kitas būdas – žaliavos apdorojimas garais. Šio proceso metu suardoma lignoceliuliozės pluošto struktūra ir plaušelių viduje esantis ligninas išstumiamas ant dalelės paviršiaus (Pintiaux *et al.* 2015). Mokslininkai Bouajila *et al.* 2005 savaiminio susirišimo būdu formavo ir tyrė kompozitus iš lignoceliuliozinės žaliavos. Tyrimų rezultatai parodė, kad geriausios mechaninės savybės pasiekiamos, kai bandinys yra apdorojamas 160°C temperatūroje. Panašų terminį apdorojimą naudojo ir kiti mokslininkai (Brencis *et al.* 2015, Okuda *et al.* 2006b, Brazdauskas *et al.* 2015, Almusawi *et al.* 2016).

Mokslininkai Theis *et al.* 2002 kūrė ir tyrė kompozitą iš kanapių spalų, panaudojus tanino-heksamino pagrindu pagamintą rišiklį. Esant 260 kg/m^3 tankiui kompozito stipris tempiant statmenai paviršiui, pagal EN 319 standarto bandymų metodiką, siekė 0,34 MPa. Latvijos mokslininkai kūrė ir tyrė kompozitines plokštes pagamintas naudojant smulkintų kanapių stiebų užpildą, o kaip rišiklį – karbamidinės dervos pagrindu pagamintus kljus Kleberit 871 (klijai, skirti karšto presavimo procesui, su mažu kiekiu formaldehido) ir fenolioformaldehido dervos pagrindu pagamintą rišiklį (Tembec 340), naudojant termopresavimo technolo-

giją. Tyrimų rezultatai parodė, kad kompozitai, kurių gamybai naudoti karbaminės dervos pagrindu pagaminti klijai, pasižymėjo geresnėmis šilumą izoliuojančiomis savybėmis (Kirilovs *et al.* 2015).

1.8. Kompozitų iš augalinės kilmės užpildų drėgminės savybės

Kanapių spalių struktūra ir cheminė sudėtis yra panaši į medienos, todėl spaliai pasižymi hidrofilinėmis savybėmis, dėl to kanapių spaliai linkę absorbuoti aplinkoje esančią drėgmę ir sugerti bei savo struktūroje sulaikyti vandenį. Kaip ir medienoje, spaliuose vanduo gali būti trijų pavidalų: chemiškai surištas, garų arba laisvojo pavidalo (Piao *et al.* 2010). Kanapių spalių plaušelių sienelės daugiausia sudaro polimeriniai junginiai, kurie per vandenilinius ryšius pritraukia vandenį, dėl to sienelės tūris padidėja beveik proporcingai pritraukto vandens tūriui (Stamm 1964). Sienelės tūrio padidėjimas pastebimas iki tol, kol pasiekiamas pluoštelio prisotinimas vandeniu (sienelės tūris gali padidėti nuo 20 % iki 50 %). Likęs vanduo tampa laisvuju ir dalelės plėtimuisi poveikio neturi (Rowell *et al.* 1985).

Nustatyta, kad celiuliozė, hemiceliuliozė ir ligninai labiausia lemia hidrofilines savybes (Browning 1963). Mažiausiu vandenį sugeriančiu poveikiu iš šių komponentų pasižymi ligninas (Piao *et al.* 2010).

Kanapių betonas su kalkiniu rišikliu pasižymi didele vandens sugertimi ir jo sulaikymu dėl atviraporės gaminio struktūros. Mokslininkai De Bruijn *et al.* 2009 tyrė penkių skirtingų sudėčių kompozitų su kanapių spaliais vandens sugerties savybes. Rišamąją medžiagą buvo naudotos gesintos, negesintos kalkės bei cementas. Eksperimentinių tyrimų rezultatai parodė, kad skirtingų sudėčių kompozitų vandens sugerties skirtumo nepastebėta – vidutinė kapiliarinės vandens sugerties koeficiento vertė siekė $0,15 \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-0,5}$. Mokslininkai Page *et al.* 2017 formavo ir tyrė kompozitų iš kanapių ir linų spalių su kalkių ir pucolano priedo mišinio rišikliu vandens sugerties savybes. Šių kompozitų kapiliarinės vandens sugerties koeficientas kito nuo $0,81 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-0,5}$ iki $2,52 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-0,5}$. Pastebėta, kad didėjant užpildo ir rišiklio santykiui, kompozitų vandens sugertis didėja. Galima teigti, kad šio tipo medžiagos vandens sugertį lemia užpildas, sugeriantis didelį kiekį vandens. Kompozitų su kanapių spaliais kapiliarinės vandens sugerties tyrimus yra atlikę ir kiti mokslininkai (Walker *et al.* 2014, Tronet *et al.* 2011). Dėl aktytos kompozitų struktūros jų drėgnis labai priklauso nuo aplinkos santykinio oro drėgumo. Nustatyta, kad kanapių betono gaminių, kondicionuotų prisotintoje vandens garais aplinkoje, šilumos laidumo koeficientas padidėja 60–75 %, lyginant su išdžiovintais bandiniais (Gourlay *et al.* 2017). Mokslininkai Pantawee *et al.* 2017

nustatė, kad kompozitai, pagaminti iš mineralizuotų spalvių, cemento, smėlio, superplastifikatoriaus ir vandens, pasižymėjo įmirkiu, kintančiu nuo 14,5 % iki 16,5 % pagal masę.

Mokslininkai Rassmann *et al.* 2011 nustatė, kad kompozito gamybai panaudojus kenafą pluoštą ir dervą kaip rišiklį, gaminys sugeria daugiau vandens nei naudojant stiklo pluošto užpildą. Pastebėta, kad didesni matmenų pokyčiai atsiranda gaminio storio kryptimi, lyginant su ilgiu ar pločiu. Mokslininkai Almgren *et al.* 2011 teigia, kad dėl vandens poveikio, pluošto matmenų pokytis labiau pastebimas storio kryptimi. Autorius mano, kad kompozito formavimo metu plaušeliai yra labiau orientuojami gaminio ilgio, o ne storio kryptimi, dėl to atsiranda didesnis storio negu ilginių matmenų pokytis. Panašios tendencijos pastebimos ir mokslininkų Assarar *et al.* 2011 atliktų tyrimų rezultatuose, o kompozitų iš linų pluošto vandens sugertis pagal masę siekė 13,5 %, stiklo pluošto kompozitų – 1,05 %.

Mokslininkai Korjenic *et al.* 2016 formavo ir tyrė kompozitus iš pluoštinių kanapių, linų ir džiuoto pluoštų. Tyrimų rezultatai taip pat parodė, kad šie organinės kilmės kompozitai yra linkę stipriai absorbuoti aplinkoje esančią drėgmę, kuri blogina šilumines gaminių savybes. Šias tendencijas patvirtina ir kitų autorių atlikti panašūs tyrimai (Korjenic *et al.* 2011, Maalouf *et al.* 2015).

Nagrinėjant mokslinę literatūrą pastebėta, kad kompozitų iš kanapių spalvių vandens sugerties tyrimų atlikta labai mažai. Dažniausiai buvo atliekami kapiliarinės vandens sugerties ir kompozito drėgnio pokyčio, esant skirtingam aplinkos drėgniui, tyrimai. Balčiūnas *et al.* 2016 atliko kompozitų iš skirtingų frakcijų kanapių spalvių ir sapropelio rišiklio trumpalaikės vandens sugerties tyrimus. Gauti rezultatai parodė, kad mažiausia vandens sugertimi pasižymėjo kompozitai, kurie buvo suformuoti iš smulkiausios frakcijos dalelių (2,5/5 mm). Kompozitą apdorojus hidrofobizuojančiu priedu, trumpalaikę vandens sugertį pavyko sumažinti 94 %, lyginant su nehidrofobizuotu gaminiu.

Remiantis šia mokslinių tyrimų analize, galima daryti išvadą, kad kompozitai, kurių gamybai naudojami organinės kilmės užpildai, yra linkę absorbuoti aplinkoje esančią drėgmę ir sugerti vandenį, o tai blogina šių gaminių fizikines ir mechanines savybes.

Norint apsaugoti nuo vandens poveikio kanapių spalvius ar iš jų pagamintus kompozitus, reikia naudoti hidrofobizuojančius priedus. Hidrofobizatorių veikimo principas gali būti pagrįstas hidrofobinės dangos ar plėvelės sudarymu bei matmenų stabilizavimu. Sudarant hidrofobines dangas ar plėveles, suformuojamas barjeras, trukdantis vandeniui patekti ant dalelės, o matmenų stabilizavimas pagrįstas ryšių, kuriais prie dalelės prijungiamas vanduo, blokavimu. Kaip hidrofobizuojančios medžiagos gali būti naudojami anhidritai, formaldehidai, izocionatai, acetaldehidai, akrilonitrilas, dervos ir kt. (Rowell 2006).

1.9. Kompozitų iš augalinės kilmės užpildų degumo savybės

Iš augalinės kilmės žaliavų pagaminti kompozitai yra nekenksmingi aplinkai, biologiškai skaidūs, lengvai perdirbami ar utilizuojami, tačiau nėra atsparūs ugnies poveikiui, todėl tokio tipo gaminiai daugiausia naudojami ten, kur nėra keliami aukšti priešgaisriniai reikalavimai (Grexa *et al.* 2003). Natūralias augalinės kilmės celiuliozės turinčias žaliavas veikiant ugnimi vyksta terminis medžiagos skilimas – degimas, kurio metu išskiriama šiluma (Kozłowski *et al.* 2001). Užsidegimui ir degimo intensyvumui poveikį turi medžiagos savybės (cheminė sudėtis, tankis, drėgnis ir t. t.), degimo aplinkos sąlygos (deguonies koncentracija, ugnies plitimas ir t. t.) (Manfredi *et al.* 2006).

Degimo procesas gali būti suskirstytas į kelis etapus: 1) 100–200 °C temperatūroje pasišalina vanduo ir nedeegios dujos, pvz. CO₂; 2) 200–300 °C temperatūroje vyksta hemiceliuliozės ir lignino pirolizė, atsiranda medienos apanglėjimas; 3) 300–455 °C temperatūroje vyksta celiuliozės (300–350 °C) ir lignino (370–400 °C) depolimerizacija ir išsiskiria degios dujos; 4) ≥450 °C temperatūroje oksiduojasi apanglėjusi mediena (White *et al.* 2001).

Siekiant sumažinti neigiamą ugnies poveikį ir pagerinti priešgaisrinės saugos reikalavimus, organinės kilmės medžiagas reikia apdoroti antipireniais, kurių paskirtis – sumažinti užsidegimą arba pailginti degimo trukmę (León *et al.* 2016).

Vykstant medžiagos, kurios sudėtyje yra plastiko (pvz., medienos plastikas ir t. t.), degimui, gali susidaryti pavojingi krintantys liepsnojančios lašai ar dalelės (Chou *et al.* 2009). Siekiant pagerinti tokio tipo medžiagų atsparumą ugnies poveikiui, gali būti naudojami įvairūs priedai: cinko boratas, bromo pagrindu pagaminti antipireniai, amonio polifosfatas, melamino fosfatas, pentaeritritolis. Medienos plastiko pagrindu galima gaminti medžiagas, vietoje medienos naudojant kitas celiuliozės turinčias žaliavas (javų šiaudus, linų, kanapių, saulėgrąžų stiebus, žolės liekanas ir t. t.). Celiuliozė užtikrina augalinės kilmės pluošto stabilumą ir mechanines savybes, tačiau augalinės kilmės žaliavos dėl jose esančio didelio celiuliozės kiekio yra labai degios (Akin 2010, Thakur 2014).

Medienos pramonėje naudojamos medžiagos nuo užsidegimo gali būti skirstomos į dvi grupes: impregnantai bei priedai, naudojami įdedant juos į kompozitų sudėtį arba padengiant gaminio paviršių (dažai, plėvelės, dangos ir t. t.). Paviršinė apsauga lengviau pritaikoma, yra ekonomiškesnė, tačiau joje gali atsirasti įtrūkimų, pažeidimų ar nusidėvėjimo požymių, dėl to šioje zonoje gaminys lieka neapsaugotas. Impregnuojant priedais apdorojamas visas gaminio tūris, dėl to išvengiama anksčiau minėtų trūkumų, tačiau šis būdas yra sudėtingesnis ir brangesnis (Levan 1984). Pagal veikimo pobūdį antipirenius galima skirstyti į dvi grupes: priedus ir reagentus. Priedų veikimas grindžiamas tiesiogine sąveika su ugnies šaltiniu (paveikus liepsną, kinta priedų tūris, dėl to blokuojamas kelias liepsnos

šaltiniui; ant dalelių paviršiaus sudaromos apsauginės plėvelės ir t. t), o reagentai cheminiu požiūriu paveikia degias medžiagas (celiuliozę, hemiceliuliozę, ligniną) (Bednarek *et al.* 2007).

Literatūros analizės metu pastebėta, kad daug degumo tyrimų su antipirenais apsaugotais gaminiais atlikta iš natūralių pluoštų kompozitų su polilaktido (PLA), polipropileno (PP) ir epoksidiniais rišikliais (Chai *et al.* 2012, Lazko *et al.* 2013).

Bai *et al.* 2014 nustatė, kad kompleksiskai panaudojus plėtriojo grafito ir amonio sulfato su anglingą sluoksnį formuojančiu junginiu priedą medienos plastiko gamyboje, jis gali būti naudojamas kaip antipirenas. Alavo oksidas (SnO_2) veikia kaip antipirenas, slopina dūmų išsiskyrimą ir sumažina degimo metu susidariusių produktų toksiskumą (Atkinson *et al.* 2001, Atkinson *et al.* 2000).

Mokslininkai Sassoni *et al.* 2014 nustatė, kad mažo tankio kompozitai (330 kg/m^3), suformuoti iš kanapių spalų ir kompleksinio organinės ir neorganinės kilmės rišiklio, pagal Europos standarto EN 13501–1 reikalavimus, gali būti priskiriami C degumo klasei, o vidutinio tankio gaminiai (640 kg/m^3) – B degumo klasei. Theis *et al.* 2002 nustatė, kad izoliacinės medžiagos, pagamintos iš linų, degumas buvo panašus į izoliacinės medžiagos, pagamintos iš perdirbto popieriaus, o siekiant išvengti smilkimo, abiem medžiagoms buvo veiksmingas 13 % pagal masę boro priedas. Atlikus tyrimus nustatyta, kad bandinys, pagamintas iš kanapių spalų, smilko net tuomet, kai buvo panaudota 25 % priedo.

Mokslininkai Theis *et al.* 2002 atliko degumo tyrimus kompozitų, suformuotų iš kanapių spalų ir tanino rišiklio. Tyrimų, atliktų pagal DIN 4102–1 metodikas, metu nustatyta, kad veikiant liepsna bandinio kraštinę 20 s, pašalinus liepsnos šaltinį, ugnies plitimas buvo trumpesnis nei 5 s, bandiniai užgeso po 16–23 s ir smilko ilgiau nei 25 s. Pagal šiuos rezultatus autoriai teigia, kad ši medžiaga gali būti naudojama eksploatuoti pastato viduje.

1.10. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

Atlikta literatūros analizė parodė, kad:

1. Pluošto atskyrimo metu susidaranti sumedėjusios stiebo dalies atlieka vadinama spaliais. Kanapių spalų panaudojimo sritis nėra labai plati. Didžiausi jų kiekiai panaudojami biokuro gamybai, gyvūnų kraikui.
2. Kanapių spaliai pasižymi natūraliai susiformavusia akyta struktūra. Tai lemia jų mažą tankį, geras šilumą izoliuojančias savybes, tačiau pasižymi didele vandens sugertimi. Didžiausią dalį spalų sudaro celiuliozė, todėl ši medžiaga, kaip ir dauguma kitų augalinės kilmės žaliavų, yra degi.

3. Mokslinėje literatūroje aprašomi kompozitai, pagaminti iš kanapių spalių užpildo, naudojant įvairius rišiklius (kalkes, cementą, jų mišinius, skirtingas dervas, gipsą, organinės kilmės rišiklius ir t. t.) arba savaiminio susirišimo technologiją.
4. Kompozitų iš kanapių spalių struktūra, rišiklio tipas, technologiniai gamybos parametrai lemia gaminio fizikines ir mechanines savybes. Dauguma šio tipo gaminių nėra atsparūs vandens ir ugnies poveikiui, todėl siekiant pagerinti šias savybes galima naudoti hidrofobizatorius ir antipirenus.
5. Bioplastikų gamybai plačiai naudojamas krakmolą, gaminamas iš atsinaujinančių išteklių. Veikiant aukštomis temperatūroms krakmolo struktūra keičiasi: jis skystėja ir lydosi, todėl yra naudojamas biologiškai skaidžių plėvelių, lakštų ir kitų gaminių gamybai. Dėl šios priežasties jis gali būti naudojamas ekologiškų statybinių medžiagų gamyboje, taikant terminį apdorojimą. Daugiausia pagaminama ir sunaudojama kukurūzų krakmolo. Jis yra pigesnis ir pasižymi geresnėmis adhezinėmis savybėmis, lyginant su kitų tipų krakmolais.
6. Mokslininkai daugiausia nagrinėja iš pluoštinių kanapių spalių suformuotus kompozitus, kurie panaudojami atitvarinėms konstrukcijoms įrengti, formuojant blokus ar gautą mišinį dedant į klijinius. Tačiau mažai gaminamos ir tiriamos iš kanapių spalių suformuotos plokštės. Norint panaudoti iš pluoštinių kanapių spalių suformuotas plokštes kaip termoizoliacinį, apdailos ar baldų pramonėje naudojamą gaminį, reikia ištirti jo pagrindines fizikines-mechanines savybes ir priedų poveikį, tai leistų apibrėžti panaudojimo sritį.

Užsibrėžtam darbo tikslui pasiekti reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Ištirti gamyboje naudojamų pluoštinių kanapių spalių savybes, siekiant įvertinti jų poveikį biokompozitinės plokštės struktūrai, stipruminėms charakteristikoms ir vandens poveikiui.
2. Ištirti pluoštinių kanapių spalių užpildo frakcijos ir kukurūzų krakmolo rišiklio kiekio poveikį biokompozitinės plokštės mechaninėms ir fizikinėms savybėms.
3. Ištirti hidrofobizatoriaus poveikį biokompozitinės plokštės vandens atsparumui.
4. Nustatyti antipirenų poveikį biokompozitinės plokštės degumui.

Naudotų žaliavų ir iš jų pagamintų biokompozitinių plokščių tyrimo metodai

Šiame skyriuje aprašomos naudotos žaliavos, jų apdorojimo ir tyrimo metodai bei įranga, formavimo mišinių sudėtys, formavimo technologija ir parametrai, suformuotų biokompozitinių plokščių šilumos laidumo, mechaninių savybių, vandens ir ugnies poveikio bei struktūros nustatymo metodikos.

Skyriaus tematika paskelbti 4 autoriaus straipsniai (Balčiūnas *et al.* 2016; Kremensas *et al.* 2017a; Kremensas *et al.* 2017b; Kremensas *et al.* 2018).

2.1. Tyrimams naudotos medžiagos

Siekiant sumažinti iškastinių išteklių naudojimą, tyrimams pasirinkti atsinaujinantys ištekliai. Pluoštinės kanapės kiekvienais metais leidžia gauti didelį kiekį biomasės, todėl kaip užpildas pasirinkti pluoštinių kanapių spaliai, pasižymintys mažu tankiu ir porėta struktūra, kuri lemia mažą medžiagos šilumos laidumą. Dėl plačios pasiūlos, žemos kainos ir ekologiškumo kaip rišiklis pasirinktas kukurūzų krakmolos.

Biokompozitinės plokštės gamybai kaip užpildas buvo naudojami pluoštinių kanapių spaliai, susidarantys po kanapių pluošto atskyrimo nuo kanapių stiebų. Atskyrimas buvo atliekamas įrenginiu, kuomet tarp besisukančių volų patekę kanapių stiebai sulaužomi, atsiskiria pluoštas, o sutrupinta sumedėjusi stiebo dalis nukrenta žemyn. Kadangi organinės kilmės žaliavos jautrios drėgnio svyravimams, todėl pluoštinių kanapių spalių žaliava buvo laikoma aplinkoje, kurioje užtikrintos pastovios 23 ± 5 °C temperatūros ir 50 ± 5 % santykinio oro drėgnio sąlygos.

Biokompozitinės plokštės formavimui kaip rišiklis buvo naudojamas prancūzų įmonės Roquette pagamintas kukurūzų krakmolos. Tai baltos spalvos, bekvapiai, biologiškai skaidūs ir netoksiški milteliai, kurių piltninis tankis apie 550 kg/m^3 , grynumas ~99,5 %. Kukurūzų krakmolo milteliai yra hidrofilieji ir linkę sugerti aplinkoje esančią drėgmę, todėl jie buvo saugomi sausoje ir vėsioje aplinkoje.

Biokompozitinių plokščių apsaugai nuo vandens poveikio buvo naudotas hidrofobizatorius Beiphop FR. Tai fluoralkilakrilato kopolimero C6 grandinės pagrindu pagaminta, baltos spalvos, mažos klampos dispersija, naudojama tekstilės ir natūralių pluoštų pramonėje, kurios pH 4,0–5,0, tankis 20 °C temperatūroje – 1000 kg/m^3 .

Pagal gamintojo rekomendacijas iš šio priedo buvo ruošiami skirtingų koncentracijų vandeniniai tirpalai, kuriais buvo apdorojami pluoštinių kanapių spaliai. Tirpalų koncentracijos pateiktos 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Hidrofobizuojančių tirpalų koncentracijos

Table 2.1. Concentrations of hydrophobizer solutions

Priedas	Fluoralkilakrilato kopolimero pagrindo hidrofobizatorius							
Tirpalo koncentracija, g/l	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	5	10	15

Skirtingų koncentracijų hidrofobizuojančiais tirpalais apdoroti pluoštinių kanapių spaliai buvo naudojami biokompozitinių plokščių gamybai, iš kurių buvo paruošti bandiniai trumpalaikės vandens sugerties ir storio išbrinkio po mirkymo vandenyje nustatymui.

Biokompozitinių plokščių apsaugai nuo ugnies poveikio buvo naudotas anti-pirenas Flovan CGN ir plėtriojo grafito milteliai Molyduval Nord-Min 249. Flovan CGN yra baltos spalvos skystis, pagamintas fosforo-azoto neorganinės druskos pagrindu, naudojamas tekstilės pramonėje. Naudojų priedų kiekiai pateikiami 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Naudotų degumą mažinančių priedų kiekiai

Table 2.2. Amounts of flame retardants used

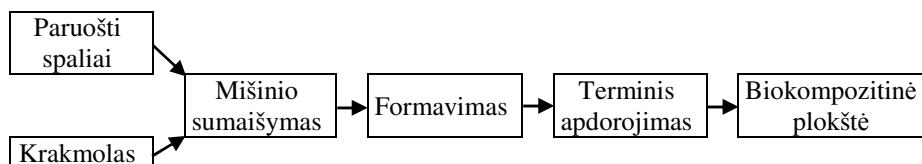
Priedas	Fosforo-azoto neorganinės druskos pagrindo antipirenas				
Tirpalo koncentracija, g/l	10	20	30	40	50
Priedo pavadinimas	Plėtrusis grafitas				
Priedo kiekis, %	10	20	30	40	50

Nord-Min 249 yra liepsną slopinantys plėtriojo grafito milteliai, kurie gali būti naudojami kaip tepimo medžiaga, esant aukštomis trinties apkrovoms ir temperatūroms, arba kaip liepsną slopinantis bei dūmų išsiskyrimą mažinantis priedas, dedamas į šilumą izoliuojančias arba hidroizoliacines medžiagas.

Iš Flovan CGN antipireno buvo ruošiami nustatytų koncentracijų vandeniniai tirpalai. Naudoto Nord-Min 249 plėtriojo grafito miltelių priedo kiekis buvo skaičiuojamas nuo naudoto kukurūzų krakmolo kiekio.

2.2. Biokompozitinių plokščių formavimo technologija ir parametrai

Biokompozitinės plokštės buvo formuojamos iš skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių užpildo, kukurūzų krakmolo rišiklio ir priedų. Gaminių formavimui naudotos skirtingų dydžių pluoštinių kanapių spalių dalelės buvo gautos dviem būdais: sijojant pradinę pluoštinių kanapių spalių žaliavą, susidariusią pluošto atsiskyrimo metu bei laboratoriniu smulkintuvu susmulkinus 2,5/20 mm frakcijos žaliavą (toliau tekste smulkinti spaliai). Biokompozitinių plokščių gamybos technologinė schema pateikta 2.1 paveiksle.



2.1 pav. Biokompozitinių plokščių gamybos technologinė schema

Fig. 2.1. Scheme of production technology of biocomposite boards

Pasirinktos frakcijos pluoštinių kanapių spaliai buvo apdorojami 100 °C temperatūros vandeniu ir paliekami atvėsti iki aplinkos temperatūros 2 valandų laikotarpiui, kuriam praėjus buvo drenuojami 10 minučių, kad pasišalintų perteklinis vanduo. Kai biokompozitinės plokštės buvo formuojamos iš smulkintų pluoštinių kanapių spalių, vandeniu apdorota 2,5/20 mm spalių frakcija buvo susmulkinama

laboratoriniu smulkintuvu. Apdorojimas vandeniu padeda suminkštinti spalį daleles, prie jų lengviau prikimba rišiklis ir jis tolygiau pasiskirsto visame formavimo mišinio tūryje.

Į paruoštus spalius, per 0,63 mm dydžio akučių sieta, dozuojamas numatytas kiekis krakmolo. Gautas mišinys rankiniu būdu kruopščiai maišomas ne mažiau 3 min, kad būtų gautas homogeniškas mišinys. Biokompozitinių plokščių formavimo mišinių sudėtys pateiktos 2.3 lentelėje.

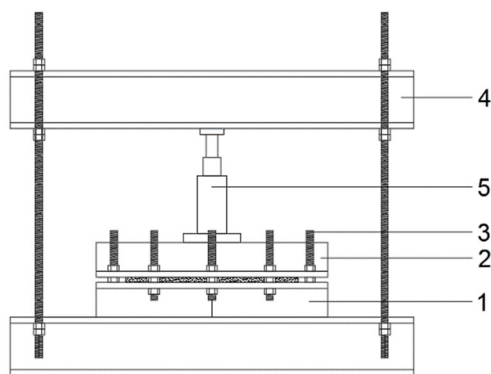
2.3 lentelė. Biokompozitinių plokščių formavimo mišinių sudėtys

Table 2.3. The compositions of biocomposite boards' forming mixtures

Pluoštinių kanapių spalįų frakcija, mm	5/10	10/20	2,5/20	2,5/5	<5,6 mm (smulkinti spaliai)
Krakmolo rišiklio kiekis*, %	Be rišiklio (kontroliniai); 10; 20; 30; 40; 50				

* Rišiklio kiekis skaičiuojamas nuo užpildo masės

Iš paruoštų mišinių buvo gaminamos biokompozitinės plokštės. Formavimo įranga pavaizduota 2.2 paveiksle.



2.2 pav. Biokompozitinių plokščių formavimo įranga: 1 – apatinė metalinės formos dalis; 2 – viršutinė metalinės formos dalis; 3 – varžtai; 4 – presavimo stendas; 5 – hidraulinis kėliklis

Fig. 2.2. Forming equipment for biocomposite boards: 1 – the lower part of metal mould; 2 – upper part of metal mould; 3 – screws; 4 – pressing stand; 5 – hydraulic jack

Ant metalinės formos apatinės dalies (1), suteptos mineraline alyva, uždedamas medinis rėmas į kurį, paskirstant po visą jo plotą, sudedamas formavimo mišinys. Mediniu tašu mišinys suplūnkamas, suteikiant jam pradinę formą, po to medinis rėmas atsargiai išimamas ir uždedama viršutinė formos dalis (2), sutepta

mineraline alyva. Apatinė ir viršutinė formos dalys per jose esančias skyles sujungiamos varžtais (3). Surinkta forma su pusgaminiu dedama į presavimo stendą (4). Ant viršutinės formos dalies statomas hidraulinis kėliklis (5) ir mišinys suspaudžiamas iki numatytos ribos. Siekiant plokštes užfiksuoti šioje padėtyje, užveržiami varžtai, kuriais jos sujungtos. Formose mišinys suspaudžiamas iki 40 % nuo pradinio tūrio. Formoje suspaustas mišinys dedamas į terminio apdorojimo kamerą, kurioje vyksta kietinimas. Biokompozitinių plokščių terminis kietinimo režimas susideda iš šių etapų: temperatūros kėlimas (per 1 valandą temperatūra pakeliama iki 160 °C), temperatūros palaikymas (160 °C temperatūra palaikoma 6 valandas), temperatūros mažinimas (išlaikius bandinį numatytą laiką, kaitinimas išjungiamas). Pasibaigus kietinimo režimui, forma su sukietintu gaminiu paliekami terminio apdorojimo kameroje, kol atvėsta iki aplinkos temperatūros.

Sukietintos biokompozitinės plokštės išimamos iš formos ir iš jų, nupjaunant kraštus, paruošiami 300×300 mm bandiniai šilumos laidumo koeficientui nustatyti. Po šio matavimo iš biokompozitinių plokščių pjaunami bandiniai gniuždymo įtempio, lenkimo ir tempimo stiprio, trumpalaikės vandens sugerties, storio išbrinkio po mirkymo vandenyje ir degumo tyrimams.

Iš skystų priedų (Beiphob FR ir Flovan CGN) buvo ruošiami numatytos koncentracijos vandeniniai tirpalai ir jais pakeičiamas vanduo, kuriuo formavimo pradžioje apdorojami pluoštinių kanapių spalvai. Mirkymo tirpaluose ir drenavimo trukmė buvo tokia pat, kaip ir apdorojant vandeniu. Plėtriojo grafito miltelių (Nord-Min 249) nustatytas kiekis buvo dozuojamas į kukurūzų krakmolo miltelius, kuriuose buvo maišomas, kol tolygiai pasiskirsto rišiklyje, ir kartu dozuojamas į paruoštus pluoštinių kanapių spalvius.

2.3. Pluoštinių kanapių spalvių ir biokompozitinių plokščių savybių nustatymo metodikos

2.3.1. Pluoštinių kanapių spalvių granuliometrijos nustatymas

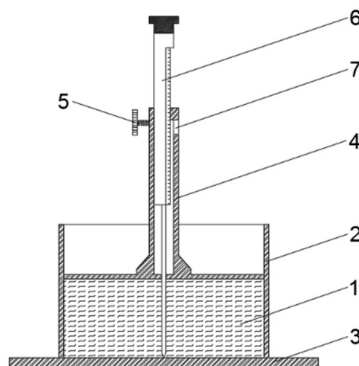
Granuliometrinė sudėtis buvo nustatoma sijojant po pirminio nupjautų kanapių stiebų apdorojimo gautą žaliavą, iš kurios buvo atskirtas ilgasis pluoštas. Gauta susmulkinta sumedėjusi stiebo žaliava, kondicionuota ne trumpiau nei 72 valandas 23 ± 5 °C temperatūros ir 50 ± 5 % santykinio oro drėgnio aplinkoje, po to buvo frakcionuojama ją sijojant per 20 mm, 10 mm, 5 mm ir 2,5 mm dydžio akučių sietų rinkinį.

Tyrimams buvo naudojama dar viena pluoštinių kanapių spalvių frakcija, gauta susmulkinus 2,5/20 mm dydžio daleles. Smulkinimas buvo atliekamas laboratoriniu smulkintuvu, kurio galia 1,1 kW, peilių apsisukimo greitis 2800 aps./min. Smulkinimo tikslas – išplaušinti pluoštinių kanapių spalvių daleles

iki smulkių plaušelių. Smulkinant sausus spalius, pastebėta, kad dalelių išplaušinti nepavyksta ir susidaro didelis kiekis dulkių, todėl spaliai buvo užpilami 100 °C temperatūros vandeniu ir paliekami atvėsti iki aplinkos temperatūros 2 valandų laikotarpiui. Išmirkyti spaliai buvo 10 minučių drenuojami nuo perteklinio vandens ir smulkinami 60 s. Siekiant nustatyti granulimetrinę sudėtį, smulkinti spaliai buvo džiovinami ventiliuojamoje krosnyje 100±5 °C temperatūroje iki pastovios masės ir kondicionuojami ne trumpiau nei 72 valandas 23±5 °C temperatūros ir 50±5 % santykinio oro drėgnio aplinkoje. Po kondicionavimo gauti spaliai buvo sijojami per 5,6 mm, 3,15 mm, 1,25 mm, 0,315 mm, 0,16 mm ir 0,1 mm dydžio akučių sietų rinkinį. Pagal gautas dalelių dalines liekanas ant tiriamųjų sietų, apskaičiuojamos išbiros, o pagal jas nubraižoma granulimetrinės sudėties kreivė.

2.3.2. Pluoštinių kanapių spalių tankio nustatymas

Skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių tankis buvo nustatomas pagal VGTU mokslininkų sukurtą metodiką ir naudojantis pritaikyta įranga (2.3 pav.), skirta birių medžiagų tankiui nustatyti.



2.3 pav. Birių medžiagų tankio nustatymo įranga: 1 – bandinys; 2 – metalinis cilindras; 3 – metalinė plokštė; 4 – adatinio stomačio korpusas; 5 – gnybto sraigtas; 6 – adatinio stomačio įdėklas su adata; 7 – atžyma ant stiklo

Fig. 2.3. Density determination equipment for loose-fill materials: 1 – specimen; 2 – metal cylinder; 3 – metal plate; 4 – carcass of needle – like thickness measuring device; 5 – clamp screw; 6 – insert with needle for needle – like thickness measuring device; 7 – mark on the glass

Bandymo metu buvo nustatoma bandinio tūrio vieneto masė, jį veikiant skirtingoms apkrovoms. Vienam rezultatui gauti buvo matuota po 5 bandinius, kurių

masė 300 g. Paruošti bandiniai iki bandymo pradžios buvo kondicionuoti ne trumpiau nei 24 valandas 23 ± 5 °C temperatūros ir 50 ± 5 % santykinio oro drėgnio aplinkoje.

Praėjus kondicionavimo laikui, spalių bandinys (1) buvo supilamas į metalinį cilindrą (2), kurio vidinis skersmuo 205 mm, pastatytą ant metalinės plokštės (3) ir į jį įstatomas adatinis stormatis. Bandymui buvo panaudoti 6 adatiniai stormačiai, kurių korpuso (4) masė sudaro 50 Pa, 100 Pa, 250 Pa, 500 Pa, 1000 Pa ir 2000 Pa apkrovą. Įstačius adatinį stormatį, prilaikomas jo korpusas ir gnybto sraigto (5) atlaisvinamas įdėklas su adata (6), kuri praduria bandinį iki metalinės plokštės paviršiaus. Adatinio stormačio korpusas nuleidžiamas ant bandinio ir po 5 minučių išlaikymo pagal skalę ant įdėklo ir atžymą stikle (7) nustatomas bandinio aukštis. Skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių tankis apskaičiuojamas pagal (2.1) formulę:

$$\rho_0 = \frac{m}{0,785 \cdot D^2 \cdot h}, \quad (2.1)$$

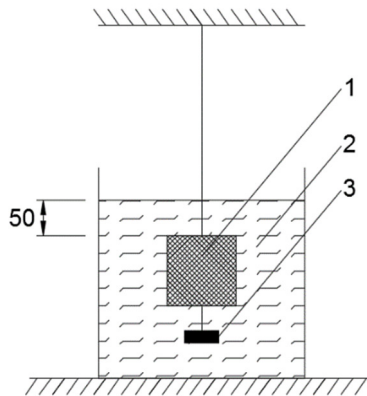
čia ρ_0 – pluoštinių kanapių spalių bandinio tankis, kg/m^3 ; m – pluoštinių kanapių spalių bandinio masė, kg; D – metalinio cilindro skersmuo, m; h – metaliniame cilindre suspausto bandinio aukštis, m.

2.3.3. Pluoštinių kanapių spalių vandens sugerties nustatymas

Pluoštinių kanapių spalių vandens sugertimi buvo laikomas per tam tikrą laiko tarpą sugerto vandens ir pradinio bandinio masių santykis, išreikštas procentais. Siekiant nustatyti pluoštinių kanapių spalių vandens sugertį, buvo sveriamas skirtingais laiko intervalais iki 24 valandų vandenyje mirkytas pluoštinių kanapių spalių bandinys (2.4 pav.) ir matuojamas masės pokytis. Tinklinio narvelio matmenys $100 \times 100 \times 100$ mm, tinkelio akutės dydis 1×1 mm, pluoštinių kanapių spalių bandinio masė 100 g. Vienam rezultatui gauti buvo atlikta po 3 matavimus su skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spaliais. Prieš bandymą pluoštinių kanapių spalių bandiniai buvo kondicionuojami ne mažiau nei 72 valandas 23 ± 5 °C temperatūros ir 50 ± 5 % santykinio oro drėgnio aplinkoje.

Pirmiausia pasveriamas tuščias metalinis tinklinis narvelis (1), tuomet į jį suberiamas pluoštinių kanapių spalių bandinys. Narvelis su bandiniu pasveriamas, užkabinamas ant troselio ir įleidžiamas į vonią (2) su 23 ± 5 °C temperatūros vandeniu, kurio lygis virš narvelio viršutinės plokštumos lygus 50 mm. Narvelio apačioje pritvirtinamas svoris (3), neleidžiantis bandiniui su narveliu kilti į vandens paviršių. Praėjus numatytam mirkymo laikui, narvelyje esantis bandinys iškeliamas iš vandens ir $10 \pm 0,5$ minučių pakabinamas virš vonios, kad nubėgtų perteklinis vanduo, o praėjus šiam laikui jis pasveriamas. Po svėrimo narvelyje esantis

bandinys vėl įleidžiamas į vonią ir anksčiau aprašyta bandymo eiga kartojama tol, kol bandinys bus vandenyje išlaikytas visus numatytus laiko intervalus.



2.4 pav. Pluoštinių kanapių spalių vandens sugerties nustatymo įranga: 1 – tinklinis narvelis su pluoštinių kanapių spalių bandiniu; 2 – vonia, pripildyta vandeniu; 3 – svoris

Fig. 2.4. Water absorption determination equipment for fibre hemp shives:

1 – mesh – like cage with hemp shives specimen; 2 – tub with water; 3 – weight

Pluoštinių kanapių spalių vandens sugertis po numatytos mirkymo trukmės apskaičiuojama pagal (2.2) formulę:

$$W_t = \frac{m_t - m}{m}, \quad (2.2)$$

čia W_t – pluoštinių kanapių spalių vandens sugertis po numatytos mirkymo trukmės, %; m_t – pluoštinių kanapių spalių bandinio masė po numatytos mirkymo trukmės, kg; m – pluoštinių kanapių spalių bandinio masė, kg.

2.3.4. Šilumos laidumo tyrimai

Skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių ir iš jų su skirtingu kiekiu krakmolo rišiklio suformuotų biokompozitų šilumos laidumo koeficientas buvo nustatytas pagal LST EN 12667 standarto metodiką. Bandymas buvo atliktas su kompiuteriu valdomu šilumos laidumo koeficiento nustatymo įrenginiu LaserComp FOX 304, kuriuo valdomi visi matavimo parametrai (matavimų temperatūra, bandinių suspaudimas). Prietaiso matavimo ribos nuo 0,01 W/(m·K) iki 0,50 W/(m·K), matavimo tikslumas ~1 %. Šilumos laidumo koeficientas buvo matuojamas, nustačius 20 °C temperatūrų skirtumą tarp matuojančiųjų plokščių, taip užtikrinant vidutinę 10 °C matavimo temperatūrą.

Skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių šilumos laidumo koeficientas buvo nustatytas išmatavus po 3 kiekvienos frakcijos bandinius. Prieš matavimą bandiniai buvo kondicionuojami ne trumpiau nei 72 valandas 23 ± 5 °C temperatūros ir 50 ± 5 % santykinio oro drėgnio aplinkoje. $250 \times 250 \times 100$ mm dydžio poroloninė forma pilnai užpildoma tiriamą pluoštinių kanapių spalių frakcija ir taip paruoštas bandinys atsargiai įdedamas į prietaisą. Kompiuterinėje valdymo programoje nustatomas bandinio storis 100 mm, viršutinė matavimo plokštė suspaudžia bandinį iki nustatyto storio ir pradedamas matavimas.

Biokompozitų, suformuotų iš skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių ir krakmolo rišiklio, šilumos laidumo koeficiento vertės nustatymui buvo suformuota po 3 kiekvienos sudėties bandinius, kurių matmenys 300×300 mm. Prieš matavimą bandiniai buvo kondicionuojami ne trumpiau nei 24 valandas 23 ± 5 °C temperatūros ir 50 ± 5 % santykinio oro drėgnio aplinkoje. Į prietaisą įdėtas bandinys viršutine matavimo plokšte suspaudžiamas 1000 Pa apkrova ir pradedamas bandymas.

2.3.5. Gniuždymo įtempio nustatymas

Biokompozitinių plokščių gniuždymo įtempis esant 10 % santykiniai deformacijai buvo nustatytas pagal LST EN 826 standarto metodiką, naudojant kompiuterizuotą laboratorinį presą HOUNSFIELD H10KS, kurio maksimali apkrovos jėga 10 kN, apkrovos tikslumas $\pm 0,5$ %, apkrovos greičio tikslumas $\pm 0,05$ %.

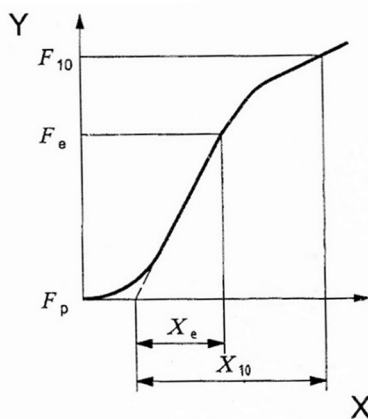
Išmatuotas bandinys dedamas ant preso apatinės atramos, išcentruojamas ir apkraunamas pradine 250 ± 10 Pa apkrova. Su laboratoriniu presu suderinta kompiuterinė programa QMAT PROFESSIONAL užtikrina 0,1 t/min apkrovos greitį, kurio leistinas nuokrypis ± 25 % ir bandinys gniuždomas tol, kol santykinė deformacija pasiekia 10 %. Pagal fiksuojamą apkrovą ir susidarančias deformacijas braižoma jėgos-deformacijos kreivė, rodanti bandinio deformacijų priklausomybę nuo jį veikiančios jėgos (2.5 pav.).

Gniuždymo įtempis esant 10 % santykiniai deformacijai apskaičiuojamas pagal (2.3) formulę:

$$\sigma_{10\%} = \frac{F_{10}}{A_0}, \quad (2.3)$$

čia $\sigma_{10\%}$ – gniuždymo įtempis esant 10 % santykiniai deformacijai, MPa; F_{10} – bandinį veikianti jėga, esant 10 % santykiniai deformacijai, N; A_0 – bandinio skerspjūvio plotas, mm².

Bandymui iš kiekvienos serijos gaminių buvo paruošta po 3 bandinius, kurių matmenys $50 \times 50 \times t$ mm (t – bandinio storis).



2.5 pav. Gniuždomą bandinį veikiančios jėgos ir atsirandančios deformacijos kreivė
Fig. 2.5. Force and deformation curve for specimen under compression

Iki bandymo bandiniai buvo kondicionuojami ne mažiau nei 6 valandas 23 ± 5 °C temperatūros aplinkoje, po kondicionavimo išmatuojami jų ilginiai matmenys.

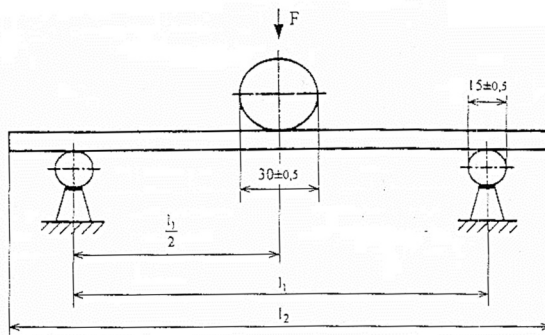
2.3.6. Lenkimo stiprio nustatymas

Biokompozitinių plokščių lenkimo stipris buvo nustatomas pagal LST EN 310 standarte nurodytas metodikas. Bandymui naudotas bandymo prietaisas, sudarytas iš dviejų lygiagrečių cilindrinų ritininių atramų, kurių ilgis didesnis už bandinio plotį, o skersmuo $15 \pm 0,5$ mm bei $30 \pm 0,5$ mm skersmens cilindrinė apkrovimo galvutė, nustatyta lygiagrečiai su atramomis ir vienodu atstumu nuo jų (2.6 pav.). Bandymas buvo atliekamas naudojant kompiuterizuotą presą HOUNSFIELD H10KS ir jam pritaikytą kompiuterinę programinę įrangą QMAT PROFESSIONAL.

Lenkimo stipris nustatomas veikiant apkrova ant dviejų atramų padėto bandinio centrą. Bandinys ant atramų dedamas taip, kad jo išilginė ašis būtų statmena atramų išilginėms ašims, o centras būtų po cilindrine apkrovimo galvute. Bandymo metu apkrovimo galvutė juda pastoviu nureguliuotu greičiu taip, kad didžiausia apkrovos jėga būtų pasiekta per 60 ± 30 s. Stipris lenkiant apskaičiuojamas nustatant lenkimo momento M , esant didžiausiai apkrovos jėgai F_{maks} ir bandinio viso skerspjūvio atsparumo momento santykį, pagal (2.4) formulę:

$$\sigma_b = \frac{3 \cdot F_{maks} \cdot l_1}{2 \cdot b \cdot t^2}, \quad (2.4)$$

čia σ_b – lenkimo stipris, MPa; F_{maks} – didžiausia pasiekta apkrovos jėga, N; l_1 – atstumas tarp atramų centrų, mm; b – bandinio plotis, mm; t – bandinio storis, mm.

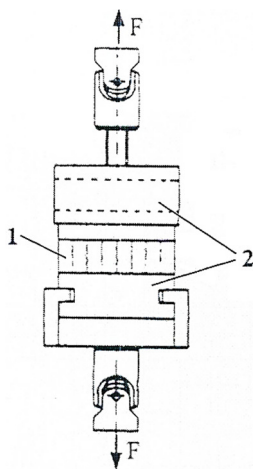


2.6 pav. Lenkimo prietaiso išdėstymo schema
Fig. 2.6. Scheme of bending equipment arrangement

Lenkimo stiprio nustatymo bandymui buvo paruošta po 3 bandinius, kurių matmenys $(20 \times t + 50) \times 50 \times t$ mm. Iki lenkimo bandymo paruošti bandiniai buvo kondicionuojami 20 ± 2 °C temperatūros ir 65 ± 5 % santykinio oro drėgnio aplinkoje iki pastovios masės, kol dviejų gretimų svėrimų rezultatai 24 val. intervale skyrėsi ne daugiau kaip 0,1 % bandinio masės.

2.3.7. Tempimo stiprio nustatymas

Biokompozitinių plokščių stipris tempiant statmenai plokštės plokštumai buvo nustatomas remiantis LST EN 319 standarte nurodyta metodika. Bandymui atlikti naudojamas kompiuterizuotas presas HOUNSFIELD H10KS ir savaime vertikaliai išsitiesinti gebantys griebtai su rutuliniais šarnyrais, skirti bandiniui įtvirtinti. Šiam bandymui buvo paruošta po 3 bandinius, kurių matmenys $50 \times 50 \times t$ mm. Iki bandymo bandiniai buvo kondicionuojami 20 ± 2 °C temperatūros ir 65 ± 5 % santykinio oro drėgnio aplinkoje iki pastovios masės, kol dviejų gretimų svėrimų rezultatai 24 val. intervale skyrėsi ne daugiau kaip 0,1 % bandinio masės. Po kondicionavimo, bandiniai epoksidiniais klėjais klijuojami prie metalinių bandymo plokštelių, kurios bandymo metu įtvirtinamos į griebtus (2.7 pav.). Suklijuotas plokštelių ir bandinio rinkinys išlaikomas 24 val. anksčiau minėtose aplinkos sąlygose tam, kad visiškai išdžiūtų klėjai. Praėjus numatytam išlaikymo laikui, bandinio rinkinys įstatomas į griebtus ir veikiamas jėga, kol suyra.



2.7 pav. Tempimo bandymo schema: 1 – bandinys; 2 – metalinės bandymo plokštelės

Fig. 2.7. Scheme of tensile test: 1 – specimen; 2 – metal plate for testing

Stipris tempiant statmenai plokštės plokštumai nustatomas kompiuterine programine įranga QMAT PROFESSIONAL apskaičiuojant didžiausios bandinį veikusios apkrovos ir bandinio paviršiaus ploto santykį pagal (2.5) formulę:

$$\sigma_t = \frac{F_{maks}}{a \cdot b}, \quad (2.5)$$

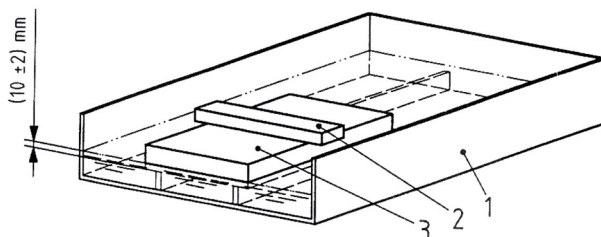
čia σ_t – stipris tempiant statmenai plokštės plokštumai, MPa; F_{maks} – didžiausia apkrovos jėga, N; a – bandinio ilgis, mm; b – bandinio plotis, mm.

2.3.8. Trumpalaikės vandens sugerties nustatymas

Biokompozitinių plokščių trumpalaikė vandens sugertis buvo nustatyta įmerkiant bandinius į vandenį 24 valandų laikotarpiui, pagal LST EN 1609 standarto A metodo nurodymus. Praėjus nurodytam laikui bandiniai išimami iš vandens ir leidžiama nutekėti neįgertam pertekliniam vandeniui.

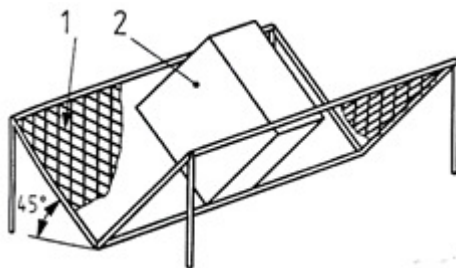
Bandymui atlikti iš kiekvienos serijos biokompozitų buvo paruošta po 3 bandinius, kurių matmenys $50 \times 50 \times t$ mm. Iki bandymo pradžios bandiniai buvo kondicionuoti ne mažiau nei 6 valandas 23 ± 5 °C temperatūros aplinkoje. Po kondicionavimo bandiniai buvo sveriami ir pamatuotas jų ilgis ir plotis.

Bandiniai dedami į tuščią vonią ir ant jų uždedama apkrova, neleidžianti jiems pakilti pripylus vandens. Į vonią su bandiniais pilamas 23 ± 5 °C temperatūros vanduo, kol jo lygis virš apatinės bandinio plokštumos pasiekia 10 ± 2 mm lygį (2.8 pav.). Įmerkti bandiniai paliekami vandenyje $24 \pm 0,5$ valandų laikotarpiui.



2.8 pav. Trumpalaikės vandens sugerties nustatymo įrangos schema: 1 – vandens vonia; 2 – apkrova, neleidžianti bandiniui pakilti pripildžius vonią vandeniu; 3 – bandinys
Fig. 2.8. Scheme of short-term water absorption determination equipment: 1 – tub with water; 2 – loading which does not allow lifting the specimen after filling the tub with water; 3 – specimen

Praėjus nustatytam laikui, bandiniai išimami iš vonios ir $10 \pm 0,5$ minutėms dedami į vertikalų drenažinį stovą, kad nutekėtų neįgertas perteklinis vanduo (2.9 pav.).



2.9 pav. Vertikalus drenažinis stovas: 1 – horizontalios plokštumos atžvilgiu 45° kampu pasuktas tinklas, ant kurio dedamas bandinys; 2 – bandinys
Fig. 2.9. Vertical drainage stand: 1 – mesh which is rotated 45° based on the horizontal axis; 2 – specimen

Nutekėjus pertekliniam vandeniui bandiniai išimami iš drenažinio stovo ir pasveriami. Trumpalaikė vandens sugertis po 24 valandų mirkymo vandenyje apskaičiuojama pagal (2.6) formulę:

$$W_p = \frac{m_{24} - m_0}{A_p}, \quad (2.6)$$

čia W_p – trumpalaikė vandens sugertis, kg/m^2 ; m_{24} – bandinio masė, išlaikius 24 valandas jį dalinai panardinus vandenyje, kg ; m_0 – pradinė sauso bandinio masė, kg ; A_p – apatinės plokštumos, kuria bandinys pamerktas į vandenį, plotas, m^2 .

2.3.9. Storio išbrinkio po mirkymo vandenyje nustatymas

Biokompozitinių plokščių storio išbrinkio po mirkymo vandenyje tyrimai buvo atliekami pagal standarte LST EN 317 nurodytas metodikas. Storio išbrinkis buvo nustatytas išmatavus bandinio storio pokytį po mirkymo vandenyje. Iki storio išbrinkio nustatymo bandymo paruošti bandiniai buvo kondicionuojami 20 ± 2 °C temperatūros ir 65 ± 5 % santykinio oro drėgnio aplinkoje iki pastovios masės, kol dviejų gretimų svėrimų rezultatai 24 val. intervale skyrėsi ne daugiau kaip 0,1 % bandinio masės.

Storio išbrinkio nustatymui buvo paruošti 3 bandiniai, kurių matmenys $50 \times 50 \times t$ mm. Bandinių storiai nustatomi įstrižainių susikirtimo taške. Po storio matavimo bandiniai plokštumomis vertikaliai 24 valandoms panardinami į švarų vandenį, kurio temperatūra viso bandymo metu turi būti 20 ± 1 °C. Bandiniai panardinami taip, kad nesiliestų prie vonios šonų, dugno ir vienas su kitu, o virš viršutinių kraštų turi būti 25 ± 5 mm storio vandens sluoksnis. Praėjus nustatytam bandinių išlaikymo laikui jie išimami iš vandens, nuo paviršių pašalinamas vandens perteklius ir pamatuojamas kiekvieno bandinio storis. Storio išbrinkis po mirkymo vandenyje nustatomas pagal (2.7) formulę:

$$G = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \cdot 100, \quad (2.7)$$

čia G – storio išbrinkis po mirkymo vandenyje, %; t_1 – bandinio storis prieš mirkymą, mm; t_2 – bandinio storis po mirkymo, mm.

2.3.10. Degumo tyrimai

Biokompozitinių plokščių degumo tyrimai buvo atliekami pagal LST EN ISO 11925–2:2010 standarte nurodytas metodikas. Šio bandymo metu nustatomas mažos liepsnos sklidimas vertikaliuoju bandinio paviršiumi aukštyn, kai bandinio paviršių arba briauną atitinkamą laiko tarpą veikia maža liepsna. Iš kiekvienos serijos biokompozitinių plokščių buvo paruošta po 3 bandinius, kurių ilgis 250 ± 2 mm, o plotis 90 ± 2 mm. Iki bandymo bandiniai kondicionuojami, kol pasiekama pastovi masė, ne trumpiau kaip 48 val. 23 ± 2 °C temperatūros ir 50 ± 5 % santykinio drėgnio aplinkoje. Praėjus nustatytam kondicionavimo laikui, bandinys dedamas į laikiklį. Sureguliuotas degiklis stumiamas, kol liepsna pasiekia numatytą sąlyčio su bandiniu tašką. Bandinys liepsna veikiamas 15 s. Praėjus šiam laikui degiklis atitraukiamas.

Po nustatytos veikimo liepsna trukmės fiksuojami bandymo duomenys: ar bandinys užsidega; ar liepsnos viršus pasiekia 150 mm aukštį virš liepsnos veikimo taško ir po kurio laiko; ar atsiranda krintančių liepsnojančių lašų ar dalelių,

nuo kurių užsidega filtravimo popierius; kiti pastebėjimai dėl bandinio fizinių pokyčių.

2.3.11. Užpildo ir biokompozitinių plokščių struktūros tyrimai

Makrostruktūros tyrimų metu buvo atlikta skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalų dalelių formos analizė. Suformavus biokompozitines plokštes buvo atlikta bendra gaminio išvaizdos analizė, įvertintas dalelių pasiskirstymas. Tyrimai buvo atlikti kompiuterizuotu skaitmeniniu optiniu mikroskopu SMART 5MP PRO, kurio didinimas siekia iki 300 kartų. Pluoštinių kanapių spalų dalelių parametrai buvo nustatomi naudojant kompiuterinę vaizdo analizės programą ImageJ.

Nesmulkintų pluoštinių kanapių spalų mikrostruktūros tyrimai buvo atlikti 1,5 nm skiriamosios gebos, 25–1000000 kartų didinamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu JEOL JSM-7600 F. Prieš bandymą tiriamosios dalelės vakuumo aplinkoje buvo padengtos plonu aukso sluoksniu, naudojant aukso elektrodą. Tyrimų metu tirta spalų dalelių struktūra skersinio ir išilginio pjūvio kryptimi.

Suformuotų biokompozitinių plokščių mikrostruktūros tyrimai buvo atlikti 0,8 nm skiriamosios gebos, 50–1000000 kartų didinamosios galios skenuojančiu elektroniniu mikroskopu Helios NanoLab 650.

2.3.12. Eksperimentinių tyrimų rezultatų matematinis ir statistinis apdorojimas

Gautų eksperimentinių tyrimų duomenų analizė atlikta taikant matematinius statistinius metodus, kurių metu įvertinti gautų verčių nuokrypiai, nustatytos pasiskirstymo funkcijos ir parametrai, naudojant programą STATISTICA. Optimaliam Y ir X kintamųjų tarpusavio ryšiui nustatyti buvo taikomi tiesinės ir netiesinės koreliacijos metodai.

Palyginus keleto modelių tinkamumą apibūdinančius determinacijos koeficientus buvo parinktas optimalus modelis matematiniam ryšiui nustatyti. Esant tiesiniam ryšiui, determinacijos koeficientu laikomas koreliacijos koeficiento kvadratas r^2 , netiesiniam – koreliacijos santykio kvadratas η^2 (Lakin 1990).

Trijų dydžių, X, Y ir Z tarpusavio sąryšis nustatytas pagal daugialypę koreliaciją. Pagal gautą determinacijos koeficientą, galima sudaryti dviejų dydžių priklausomybės vertinimo R skalę. Kai šis rodiklis $>0,9$ – ryšys yra labai stiprus, kai $>0,7$ – $0,9$ – stiprus, kai $=0,5$ – $0,7$ – vidutinio stiprumo, kai $<0,5$ – silpnas (Sokal *et al.* 1998).

Norint įvertinti eksperimentinių tyrimų rezultatų sklaidą abipus regresijos linijos, buvo nustatomas vidutinis kvadratinis nuokrypis S_r .

Kadangi biokompozitinės plokštės buvo suformuotos iš skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių ir skirtingo kiekio krakmolo rišiklio, pabandyta įvertinti šių dviejų faktorių poveikį fizikinėms-mechaninėms savybėms. Eksperimentinių rezultatų apdorojimui buvo pritaikyta dispersinė analizė, norint išsiaiškinti, kokią poveikį biobiokompozito fizikinių-mechaninių savybių kitimui turi krakmolo kiekis ir skirtingas pluoštinių kanapių spalių dydis. Skaičiavimai atlikti taikant programinį paketą „STATISTICA“, panaudojant skaičiavimo modulį (ANOVA). Eksperimentinių duomenų analizei buvo naudojami trys nuokrypių šaltiniai:

- skirtumai tarp skirtingų krakmolo rišamosios medžiagos kiekių (pagrindinis faktorius);
- skirtumai tarp skirtingų pluoštinių kanapių spalių frakcijų (antras faktorius);
- skirtumai, atsirandantys dėl pirmų dviejų faktorių sąveikos (sąveikos efektas).

2.4. Antrojo skyriaus išvados

1. Siekiant sukurti biokompozitinę plokštę iš pluoštinių kanapių spalių užpildo ir kukurūzų krakmolo rišiklio buvo sudaryta plokštės gamybos metodika (užpildo parinkimas ir paruošimas, rišiklio kiekio parinkimas, priedų įdėjimo būdas, formavimo mišinio paruošimas, plokštės formavimas). Biokompozitinės plokštės iš pluoštinių kanapių spalių užpildo ir kukurūzų krakmolo rišiklio gamybai sudaryta ir panaudota termopresavimo technologija leidžia suformuoti gaminį, tinkamą naudoti statyboje.
2. Nustatyta, kad sausus pluoštinių kanapių spalius susmulkinti sudėtinga. Spalių daleles apdorojus 100 °C temperatūros vandeniu ir palikus atvėsti iki aplinkos temperatūros 2 valandų laikotarpiui, jas pavyksta susmulkinti iki trumpų plaušelių (< 5,6 mm).
3. Siekiant įvertinti sukurtos biokompozitinės plokštės fizikinės-mechaninės savybės, buvo taikyti tyrimo metodai naudojami termoizoliacinių medžiagų savybių nustatymui (šilumos laidumo koeficiento, gniuždymo įtempio esant 10 % santykinei deformacijai, lenkimo ir tempimo stiprių, trumpalaikės vandens sugerties, storio išbrinkio po mirkymo vandenyje ir degumo tyrimai). Taikant šiuos tyrimų metodus gauti eksperimentiniai duomenys leidžia parinkti optimalią biokompozitinės plokštės sudėtį.

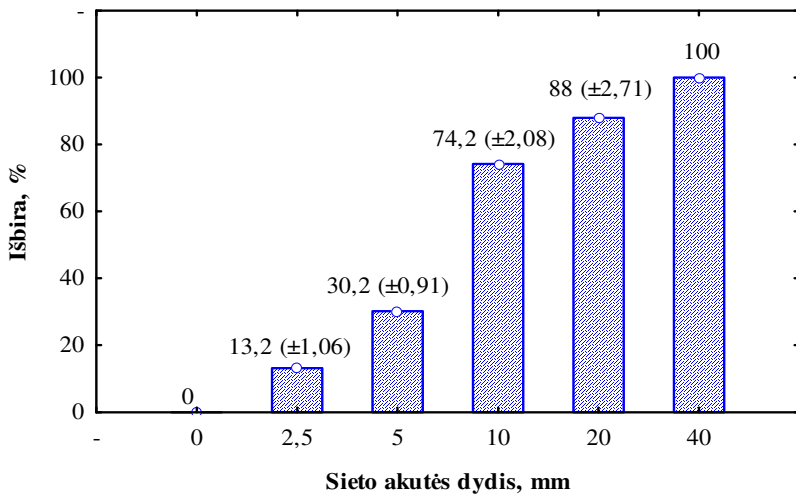
Pluoštinių kanapių spalių ir iš jų pagamintų biokompozitinių plokščių fizikinių bei mechaninių savybių tyrimai

Šių tyrimų tikslas yra ištirti pluoštinių kanapių spalių savybes (granulimetrinę sudėtį, tankį, šilumos laidumo koeficientą, vandens sugertį, struktūrą). Suformavus biokompozitines plokštes iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo ir skirtingo kiekio kukurūzų krakmolo rišiklio, ištirtas jų šilumos laidumo koeficientas, gniuždymo įtempis esant 10 % santykinei deformacijai, lenkimo ir tempimo stipriai, trumpalaikė vandens sugertis, storio išbrinkis po mirkymo vandenyje, degumo savybės bei struktūra. Pasirinkus optimalią sudėtį, suformuotos biokompozitinės plokštės, panaudojus hidrofobizatorius ir antipirenus, bei ištirtas jų poveikis savybėms.

Skyriaus tematika paskelbti 4 autoriaus straipsniai (Balčiūnas *et al.* 2016; Kremensas *et al.* 2017a; Kremensas *et al.* 2017b; Kremensas *et al.* 2018).

3.1. Pluoštinių kanapių spalių granulimetrinės sudėties tyrimai

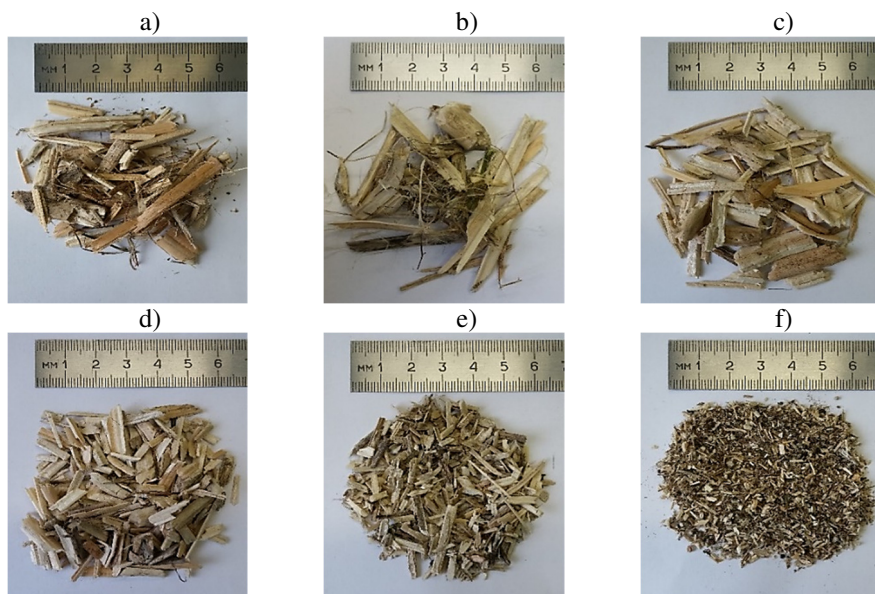
Biokompozitinių plokščių gamybai naudojamų užpildų dalelių dydis turi poveikį gaminio struktūrai bei fizikinėms ir mechaninėms savybėms, todėl svarbu ištirti užpildų granulimetrinę sudėtį. Gauta pluoštinių kanapių spalių žaliavos granulimetrinė sudėtis pavaizduota 3.1 paveiksle.



3.1 pav. Pluoštinių kanapių spalių granulimetrinė sudėtis
Fig. 3.1. Granulometric composition of fibre hemp shives

Gauti granulimetrinės sudėties rezultatai rodo, kad ~12 % pluoštinių kanapių spalių žaliavos sudaro 20/40 mm frakcijos dalelės, ~14 % – 10/20 mm, ~44 % – 5/10 mm, ~17% – 2,5/5 mm, ~13 % – 0/2,5 mm. Gautų skirtingų frakcijų dalelių vaizdas pateiktas 3.2 paveiksle.

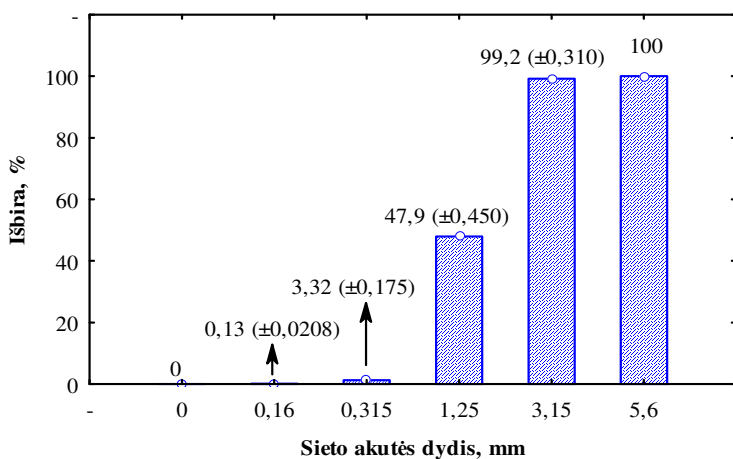
Pradinėje pluoštinių kanapių spalių žaliavoje (3.2 pav. a) didžiausių dalelių dydis svyruoja nuo 20 mm iki 40 mm (3.2 pav. b). Šioje frakcijoje matomi trumpo pluošto likučiai, susidarantys pluošto atskyrimo proceso metu, o dalelėms būdinga stačiakampė ar kubo forma. 2,5/5 mm, 5/10 mm ir 10/20 mm frakcijos pluoštinių kanapių spaliuose (3.2 pav. c, d ir e) vyrauja stačiakampės dalelės, trumpo pluošto nėra. 0/2,5 mm frakciją (3.2 pav. f) sudaro smulkūs spaliai, labai trumpo pluošto likučiai, dulkės, grunto dalelės.



3.2 pav. Pluoštinių kanapių spaliai: a) pradinė spalį žaliava; b) 20/40 mm; c) 10/20 mm; d) 5/10 mm; e) 2,5/5 mm; f) 0/2,5 mm

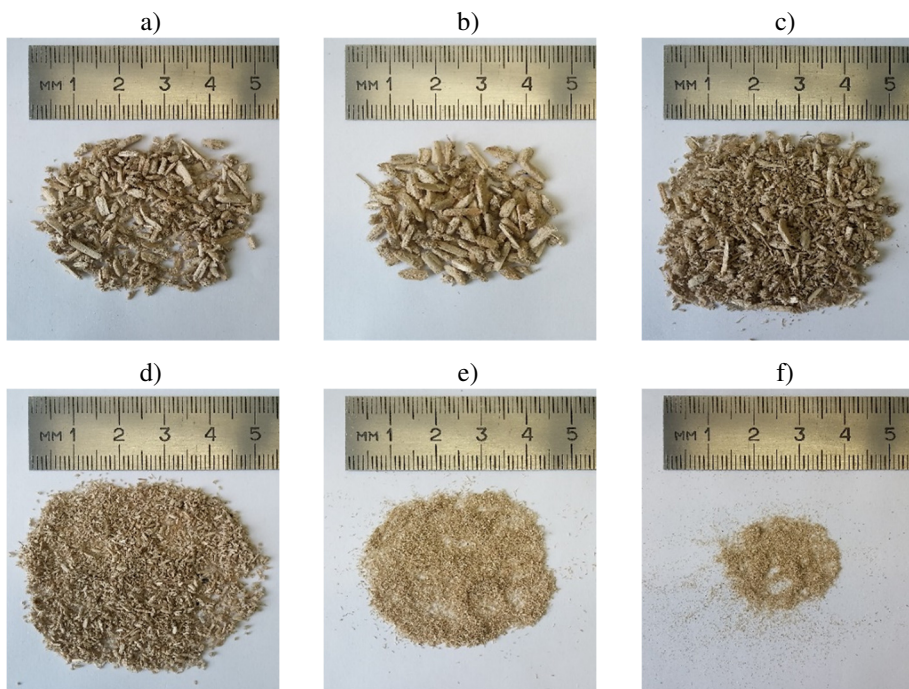
Fig. 3.2. Fractions of fibre hemp shives: a) initial shives raw material; b) 20/40 mm; c) 10/20 mm; d) 5/10 mm; e) 2.5/5 mm; f) 0/2.5 mm

Susmulkinus 2,5/20 mm dydžio pluoštinių kanapių spalį daleles, buvo gauta žaliava, susidedanti iš trumpų dalelių. Smulkintų pluoštinių kanapių spalį granulimetrinė sudėtis pavaizduota 3.3 paveiksle.



3.3 pav. Smulkintų pluoštinių kanapių spalį granulimetrinė sudėtis
Fig. 3.3. Granulometric composition of shredded fibre hemp shives

Pagal granulimetrinės sudėties rezultatus matoma, kad žaliava susideda iš dviejų pagrindinių frakcijų: ~51 % bandinio masės sudaro 1,25/3,15 mm, o ~45 % – 0,315/1,25 mm frakcijos dalelės. Gauti frakcijų vaizdai pateikti 3.4 paveiksle.



3.4 pav. Pluoštinių kanapių spaliai: a) žaliava, gauta po vandeniu apdorotų 2,5/20 mm frakcijos kanapių spalių smulkinimo); b) 3,15/5,6 mm; c) 1,25/3,15 mm; d) 0,315/1,25 mm; e) 0,16/0,315 mm; f) 0,1/0,16 mm

Fig. 3.4. Fractions of shredded hemp shives: a) raw material obtained after grinding the 2.5/20 mm fraction with water; b) 3.15/5.6 mm; c) 1.25/3.15 mm; d) 0.315/1.25 mm; e) 0.16/0.315 mm; f) 0.1/0.16 mm

Susmulkinus 2,5/20 mm frakcijos pluoštinių kanapių spalius (3.4 pav. a), lieka ~1 % dalelių, kurių dydis nuo 3,15 mm iki 5,6 mm (3.4 pav. b). Lyginant dalelių formą su 2,5/5 mm, 5/10 mm ar 10/20 mm frakcijos dalelėmis, matyti, kad mechaninio apdorojimo metu nusiglundina aštrūs dalelių kampai, ant paviršiaus matomi smulkių plaušelių likučiai. Dvi vyraujančios 0,315/1,25 mm (3.4 pav. c) ir 1,25/3,15 mm (3.4 pav. d) frakcijos dalelės sudaro ~96 %, o smulkiausios 0,16/0,315 mm (3.4 pav. e) ir 0,1/0,16 mm (3.4 pav. f) frakcijos dalelės bendrai sudaro ~3 % bandinio masės.

3.2. Pluoštinių kanapių spalių tankio tyrimai

Skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių tankio rezultatai, matuojant skirtingos apkrovos adatiniais stormačiais, pateikti 3.1 lentelėje. Dalelių, kurių frakcija 0/2,5 mm, tankis kinta nuo 164 kg/m³ iki 200 kg/m³, stormačio apkrovai kintant nuo 50 Pa iki 2000 Pa. 5/10 mm, 10/20 mm ir 2,5/20 mm frakcijos pluoštinių kanapių spalių tankių vertės yra panašios ir kintant apkrovai nuo 50 Pa iki 2000 Pa svyruoja nuo 81 kg/m³ iki 95 kg/m³. Galima teigti, kad šių frakcijų dalelės mišinyje pasiskirsto gana vienodai, tarp jų susidaro panašus kiekis oro tuštumų, dėl to gaunamos artimos tankio rezultatų vertės.

3.1 lentelė. Skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių tankio rezultatai nuo apkrovos lygio

Table 3.1. The density results of different fractions fibre hemp shives under loading

Frakcija	Žymuo	Apkrova, Pa					
		50	100	250	500	1000	2000
0/2,5	ρ , kg/m ³	164	172	177	187	194	200
	S_r , kg/m ³	2,52	4,00	3,21	4,93	4,73	3,21
2,5/5	ρ , kg/m ³	94	97	99	102	103	105
	S_r , kg/m ³	3,51	2,00	3,51	3,51	2,52	3,51
5/10	ρ , kg/m ³	87	89	91	93	94	95
	S_r , kg/m ³	2,52	3,51	2,52	3,51	2,52	1,53
10/20	ρ , kg/m ³	81	83	83	86	87	88
	S_r , kg/m ³	2,52	3,00	3,00	4,93	3,46	3,79
0/20	ρ , kg/m ³	89	90	92	96	98	101
	S_r , kg/m ³	3,51	3,00	3,61	3,06	3,00	3,21
2,5/20	ρ , kg/m ³	85	86	87	87	88	90
	S_r , kg/m ³	3,51	3,51	4,04	3,21	3,79	2,52
Smulkinti spaliai	ρ , kg/m ³	96	101	109	115	120	128
	S_r , kg/m ³	3,51	2,52	6,81	3,79	4,51	2,52

2,5/5 mm frakcijos pluoštinių kanapių spalių tankis kito nuo 94 kg/m³ iki 105 kg/m³, o 0/20 mm frakcijos – nuo 89 kg/m³ iki 101 kg/m³, kai stormačių apkrova kito nuo 50 Pa iki 2000 Pa. 2,5/5 mm ir 0/20 mm frakcijų spalių tankis yra didesnis, nes jose vyrauja smulkesnės dalelės, tarp kurių susidaro mažesnės oro tuštumos. Smulkintų pluoštinių kanapių spalių tankis kito nuo 96 kg/m³ iki 128 kg/m³, stormačių apkrovai kintant nuo 50 Pa iki 2000 Pa. Smulkintų kanapių spalių dalelės pasiskirsto dar tolygiau, lieka dar mažesnės tuštumos tarp dalelių, o tai nulemia dar didesnę šios frakcijos tankį, lyginant su minėtomis anksčiau.

Iš gautų tyrimų rezultatų matyti, kad didžiausiu tankiu pasižymi 0/2,5 mm frakcijos dalelės. Šioje frakcijoje vyrauja didelis kiekis dulkių, smulkių pluošto, spalių bei grunto dalelių, liekančių po pluošto atskyrimo.

3.3. Pluoštinių kanapių spalių šilumos laidumo koeficiento tyrimai

Medžiagos struktūra lemia jos termoizoliacines savybes. Svarbiausias termoizoliacinių medžiagų rodiklis yra šilumos laidumo koeficientas, kuris priklauso nuo medžiagos struktūros (tuštumų kiekio, jų išsidėstymo, kietosios ir dujinės fazių tūrio santykio ir t. t.). Norint gauti termoizoliacinėmis savybėmis pasižyminčias medžiagas reikia sukurti joms būdingą akytą struktūrą. Organinės kilmės žaliavos pasižymi natūraliai susiformavusia akyta struktūra, dėl to pasižymi šilumą izoliuojančiomis savybėmis. Norint naudoti šio tipo žaliavas termoizoliacinių medžiagų gamybai, svarbu nustatyti jų šilumos laidumo savybes, kurios leistų prognozuoti gaunamų gaminių parametrus.

Po pradinės pluoštinių kanapių spalių žaliavos granulometrijos nustatymo buvo atlikti gautų skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių šilumos laidumo koeficiento tyrimai. Papildomai tyrimams naudoti 2,5/20 mm frakcijos ir smulkinti spaliai. Gauti šilumos laidumo koeficiento matavimų rezultatai pateikti 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. Skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių šilumos laidumo koeficientas
Table 3.2. Thermal conductivity of different fractions fibre hemp shives

Frakcijos žymuo	$\lambda_{10^{\circ}\text{C}}, \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	$S_r, \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
Smulkinti spaliai	0,0505	0,000436
0/2,5	0,0556	0,000153
2,5/5	0,0550	0,000200
5/10	0,0570	0,000252
10/20	0,0616	0,000458
0/20	0,0558	0,000115
2,5/20	0,0537	0,000361

Tyrimų rezultatai parodė, kad mažiausiu šilumos laidumo koeficientu, kurio vidutinė vertė 0,0505 W/(m·K), pasižymi smulkinti spaliai. Didžiausia šilumos laidumo koeficiento vertė būdinga 10/20 mm frakcijos pluoštinių kanapių spaliams. Jų šilumos laidumas lygus 0,0616 W/(m·K) ir yra ~22 % didesnis nei smulkintų kanapių spalių. Pluoštinių kanapių spalių, kurių frakcijos 0/2,5 mm, 2,5/5,0 mm, 5/10 mm, 0/20 mm ir 2,5/20 mm šilumos laidumo koeficiento vertės yra ~6,3–12,9 % didesnės negu smulkintų spalių, ir ~8,1–14,7 % mažesnės negu 10/20 mm frakcijos spalių.

Pagal gautus skirtingų frakcijų kanapių spalių šilumos laidumo koeficiento tyrimo rezultatus galima teigti, kad šilumos laidumo koeficientas priklauso nuo dalelių dydžio ir jų pasiskirstymo žaliavoje. Tarp mažesnių spalių dalelių susidaro mažesnės tuštumos ir oro tarpai, per kuriuos šilumos pernašos dujomis būdu įvyksta mažesni šilumos mainai, lyginant su stambesnėmis dalelėmis. 0/20 mm ir

2,5/20 mm frakcijos kanapių spaliuose taip pat yra stambių dalelių, tačiau tarp jų esančius tarpus užpildo mažesnės, taip sumažindamos bendrą šios frakcijos oro tarpų kiekį, dėl to sumažėja laidumas orui ir šilumos perdavimas oru arba dujine terpe.

3.4. Pluoštinių kanapių spalių vandens sugerties tyrimai

Biokompozitinių plokščių gamyboje naudojami pluoštinių kanapių spaliai, kaip ir dauguma augalinės kilmės organinių medžiagų, yra linkę sugerti vandenį. Kadangi biokompozitinių plokščių gamyboje naudojami pluoštinių kanapių spaliai apdorojami vandeniu, svarbu nustatyti naudojamų užpildų vandens sugerties parametrus, kurie yra svarbūs šių plokščių gamybos technologijoje.

Gauti skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių vandens sugerties rezultatai pateikiami 3.5 paveiksle. Iš paveikslo matyti, kad visų frakcijų kanapių spalių vandens sugerties vertės ir jos kitimo tendencijos yra panašios. Eksperimentiniai tyrimai parodė, kad gauti rezultatai gali būti sujungti į vieną imtį ir aprašomi (3.1) regresine lygtimi:

$$W_t = 188,7 \cdot s^{0,0661}, \quad (3.1)$$

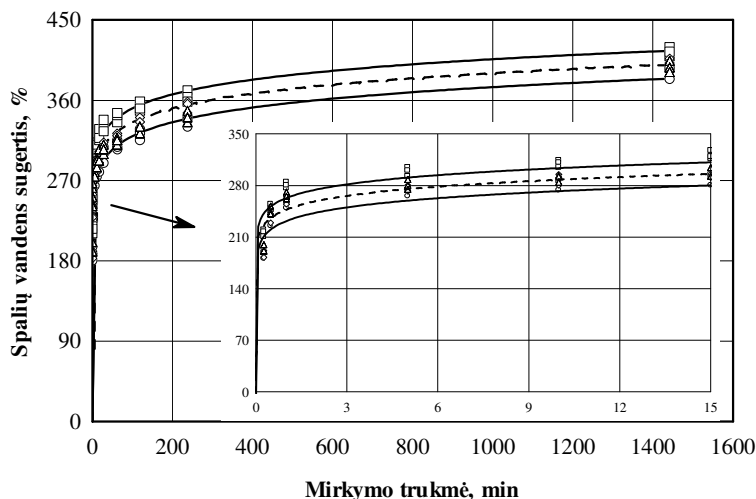
čia W_t – pluoštinių kanapių spalių vandens sugertis, %; s – pluoštinių kanapių spalių bandinio mirkymo trukmė, min.

Gauta, kad vidutinis kvadratinis nuokrypis $S_r = 15,6$ %, o determinacijos koeficientas $\eta^2_{y \cdot x} = 0,975$. Gautų tyrimų rezultatų statistinis pasiskirstymas gali būti apibūdintas normaliuoju skirstiniu, o pirmosios rūšies klaidos tikimybė lygi $\sim 0,61$. Eksperimentinių duomenų statistiniai rezultatai parodė, kad pasirinktas regresinis modelis tinka kanapių spalių trumpalaikės vandens sugerties duomenims aprašyti. Taigi galima teigti, kad yra reikšmingas ryšys tarp kanapių spalių trumpalaikės vandens sugerties ir mirkymo trukmės.

Bandymų rezultatai rodo (3.5 pav.), kad visų frakcijų kanapių spaliai pasižymi staigia vandens sugertimi. Panardinus bandinius į vandenį, per pirmąsias 15 mirkymo sekundžių jie vidutiniškai sugeria ~ 226 % vandens pagal masę, o per 24 valandas – ~ 400 %. Gauti vandens sugerties rezultatai ir kitimo tendencijos panašios literatūros apžvalgoje minėtiems autorių gautiems rezultatams.

Iš gautų vandens sugerties rezultatų matyti, kad didžiausią kiekį vandens sugeria mažiausios frakcijos kanapių spalių dalelės. Mažesnės spalių dalelės pasižymi didesniu dalelių paviršiaus plotu, kurį gali padengti vanduo. Tarp mažesnių dalelių susidaro didesnis kiekis tuštumų, kurias užpildo vanduo, kuris drenavimo

metu sunkiau pasišalina, lyginant su didesnėmis dalelėmis. Tačiau didžiausią poveikį įmirkiui turi pačios medžiagos hidrofiliskumas.



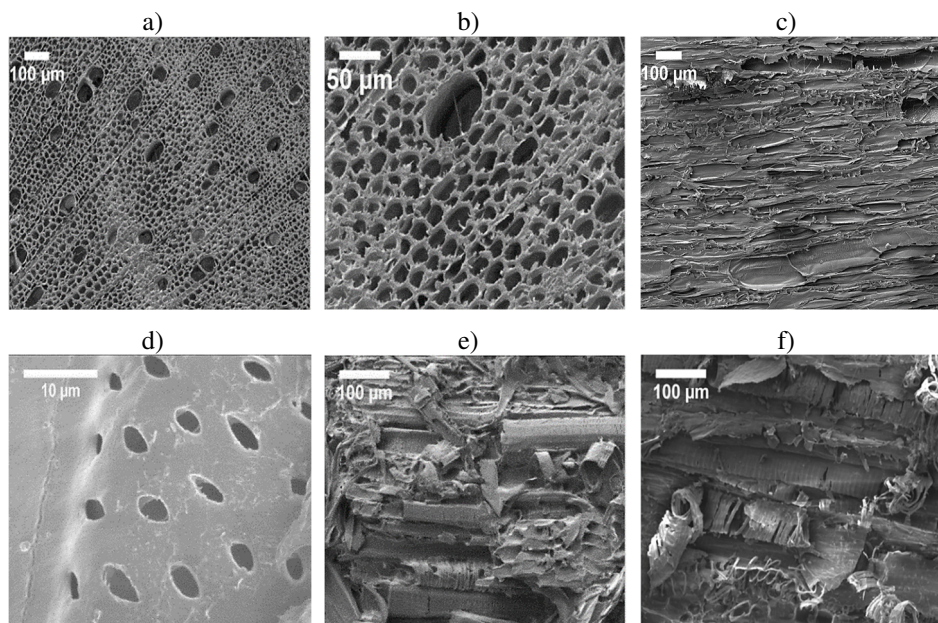
3.5 pav. Skirtingų frakcijų kanapių spalių vandens sugertis: ○ – 10/20 mm; □ – 2,5/5 mm; ◇ – 5/10 mm; △ – 2,5/20 mm; - - - vidutinė vertė; — — pasikliautiniai intervalai

Fig. 3.5. Water absorption of different hemp shives fractions: ○ – 10/20 mm; □ – 2,5/5 mm; ◇ – 5/10 mm; △ – 2,5/20 mm; - - - average value; — — confidence intervals

Pagal gautus skirtingų frakcijų kanapių spalių tyrimų rezultatus biokompozitinių plokščių formavimui ir jų tyrimams pasirinkta naudoti 2,5/5 mm, 5/10 mm, 10/20 mm, 2,5/20 mm frakcijos spaliai ir smulkintos kanapių spalių dalelės. 0/2,5 mm ir 0/20 mm dydžio kanapių spalių frakcija tolimesniems bandymams nebuvo naudota dėl joje esančio didelio kiekio dulkių ir mineralinių priemaišų. Ankstesnių tyrimų rezultatai rodo, kad iš šios frakcijos pagamintų kompozitų tankis ir šilumos laidumo koeficientas yra žymiai didesnis nei kompozitų, suformuotų iš kitų frakcijų kanapių spalių.

3.5. Pluoštinių kanapių struktūros tyrimai

Termoizoliacinės medžiagos savybės lemia jos struktūra. Akyta struktūra pasižymi mažesniu šilumos laidumu, nes porose esantis oras yra geras šilumos izoliatorius. 3.6 paveiksle pateikta pluoštinių kanapių spalių mikrostruktūra.



3.6 pav. Kanapių spalių dalelės pjūvis: a) statmenai stiebo augimo kryptčiai (didinimas $\times 100$); b) statmenai stiebo augimo kryptčiai (didinimas $\times 300$); c) išilgai stiebo augimo kryptčiai; d) sienelė, skirianti poras; e) susmulkinta dalelė; f) nesmulkinta dalelė

Fig. 3.6. Cut section of hemp shives particle: a) perpendicularly to the direction of stem growth (magnification $\times 100$); b) perpendicularly to the direction of stem growth (magnification $\times 300$); c) along the direction of stem growth; d) wall which separates pores; e) shredded particle; f) non-shredded particle

Statmename kanapių spalių dalelės pjūvyje (3.6 a ir b pav.) matyti, kad spalių akytą struktūrą lemia dviejų tipų tuštumos – didelės ir mažos. Didžiųjų tuštumų yra mažiau, lyginant su mažosiomis, ir jos užima mažesnę dalelės tūrio dalį. Nustatyta, kad didžiųjų akučių forma artima elipsei, kurios trumpesniosios įstrižainės ilgis $\sim 50 \mu\text{m}$, ilgesniosios $\sim 70 \mu\text{m}$. Mažesnės tuštumos pasižymi ne tokia taisyklinga forma kaip didžiosios: pastebimos stačiakampės, kvadrato ir netaisyklingos formos akutės, kurių vidutinis skersmuo $\sim 15 \mu\text{m}$. Sienelių storis tarp akučių yra $\sim 3 \mu\text{m}$. Išilginiame kanapių spalio pjūvyje (3.6 c pav.) matyti, kad tuštumos nėra išsitos per visą stiebo ilgį. Tuštumos yra atskirtos plona plėvele, kuri suformuoja poras. Pastebėta, kad didžiųjų porų sienelės yra akytos (3.6 d pav.).

3.6 e ir f paveiksluose pateikta smulkintų ir nesmulkintų kanapių spalių mikrostruktūra. Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu atliktose nuotraukose matyti, kad smulkinimas kanapių spalių mikrostruktūrai didelio poveikio neturi ir dalelių morfologija išlieka panaši į nesmulkintų kanapių spalių. Šio proceso metu spaliai susmulkinami į mažesnes daleles, tačiau porėta struktūra išlieka.

3.6. Biokompozitinių plokščių šilumos laidumo koeficiento ir struktūros tyrimai

Suformavus biokompozitines plokštes iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo ir skirtingo kiekio kukurūzų krakmolo rišiklio (sudėtytys pateiktos 2.2 poskyryje, 2.1 lentelėje), buvo tirama šilumos laidumo koeficiento priklausomybė nuo tankio. Tyrimų rezultatai parodė (3.7 pav.), kad biokompozitinių plokščių šilumos laidumo koeficientas pagal tankį išsiskiria į dvi grupes: suformuotų iš nesmulkintų ir smulkintų kanapių spalių užpildo. Eksperimentiniai tyrimai parodė, kad gauti rezultatai gali būti aprašomi (3.2) regresine lygtimi:

$$\lambda_{10^{\circ}\text{C}} = b_0 + b_1 \cdot \rho + \frac{b_2}{\rho}, \quad (3.2)$$

čia $\lambda_{10^{\circ}\text{C}}$ – vidutinė šilumos laidumo koeficiento vertė vidutinėje 10°C temperatūroje, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; ρ – biokompozitinės plokštės tankis, kg/m^3 ; b_0 , b_1 , b_2 , pastovieji koeficientai.

Biokompozitinių plokščių šilumos laidumo koeficiento eksperimentinių verčių statistinio apdorojimo rezultatai pateikiami 3.3 lentelėje. Pagal (3.2) lygtį pateikti apskaičiuotų regresinių lygčių pastovieji koeficientai b_0 , b_1 , b_2 , apskaičiuoti vidutiniai kvadratiniai nuokrypiai S_r ir determinacijos koeficientai η^2_{y-x} .

Eksperimentinių duomenų statistiniai rezultatai parodė, kad biokompozitinių plokščių iš nesmulkintų kanapių spalių užpildo determinacijos koeficientas yra lygus 0,790, atitinkamai iš smulkintų kanapių spalių užpildo – 0,839. Tai rodo, kad pasirinktas regresinis modelis tinka šių biokompozitinių plokščių šilumos laidumo koeficiento duomenims aprašyti. Galima teigti, kad yra reikšmingas ryšys tarp šilumos laidumo koeficiento ir tankio.

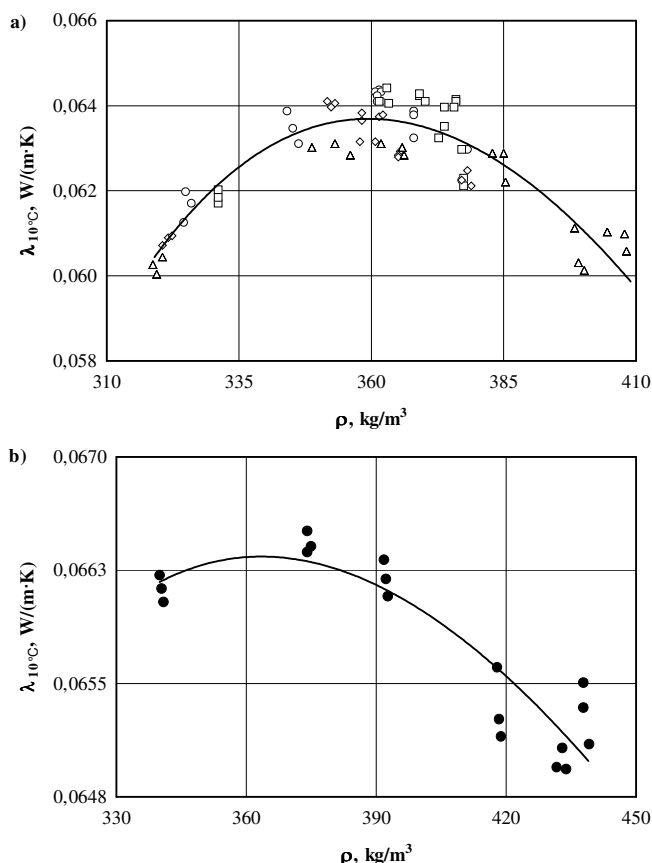
3.3 lentelė. Biokompozitinių plokščių iš kanapių spalių užpildo ir kukurūzų krakmolo rišamosios medžiagos šilumos laidumo koeficiento statistiniai rezultatai

Table. 3.3. Statistical results of thermal conductivity for biocomposite boards from hemp shives and corn starch binder

Lygties Nr.	Imtis	Pagal (3.2) apskaičiuotų priklausomybių regresinių lygčių pastovieji koeficientai			S_r , $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	η^2_{y-x}
		b_0	b_1	b_2		
3.3	72	0,521	–0,0006364	–82,206	0,000000286	0,790
3.4	18	0,1421	–0,0001041	–13,756	0,000000229	0,839

3.7 a paveiksle pateiktas biokompozitinių plokščių iš nesmulkintų kanapių spalių užpildo šilumos laidumo koeficiento kitimas nuo tankio. Jį galima suskirstyti į 2 zonas. Pirmoje zonoje matome staigų šilumos laidumo koeficiento didėjimą. Biokompozitinių plokščių tankiui esant apie $319 \text{ kg}/\text{m}^3$, šilumos laidumo

koeficientas sudaro $0,0603 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Tankiui padidėjus iki 360 kg/m^3 (pokytis sudaro $\sim 12,9 \%$), šilumos laidumo koeficiento vertė padidėja $\sim 5,3 \%$ iki $0,0635 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Antroje zonoje pastebimas šilumos laidumo koeficiento mažėjimas. Biokompozitinių plokščių tankiui padidėjus iki 408 kg/m^3 , šilumos laidumo koeficientas sudaro $0,0599 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Rezultatai rodo, kad tankiui padidėjus $\sim 13,3 \%$, šilumos laidumo koeficientas sumažėja $\sim 6,0 \%$.



3.7 pav. Biokompozitinių plokščių iš skirtingų frakcijų kanapių spalio užpildo šilumos laidumo koeficiento priklausomybė nuo tankio, kur taškai žymi eksperimentinius duomenis biokompozitinių plokščių, suformuotų iš kanapių spalio frakcijos, mm:

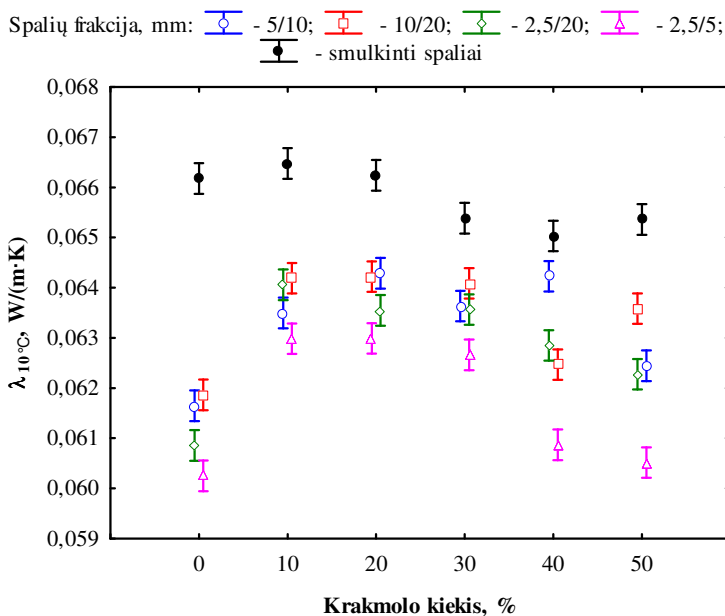
a) \circ – 5/10; \square – 10/20; \diamond – 2,5/20; \triangle – 2,5/5; (—) – regresinė linija b) \bullet – smulkinti kanapių spalio; (—) – regresinė linija

Fig. 3.7. Thermal conductivity dependence on density of biocomposite boards from different fractions hemp shives where designated dots present experimental data for biocomposites boards from hemp shives fractions, mm: a) \circ – 5/10; \square – 10/20; \diamond – 2.5/20; \triangle – 2.5/5; (—) – regression line; b) \bullet – shredded hemp shives; (—) – regression line

3.7 b paveiksle matomas biokompozitinių plokščių, suformuotų iš smulkintų kanapių spalių užpildo, šilumos laidumo koeficiento kitimas nuo tankio. Tankiui kintant nuo $\sim 341 \text{ kg/m}^3$ iki $\sim 374 \text{ kg/m}^3$, šilumos laidumo koeficientas padidėja nuo $0,0663 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ iki $0,0664 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Rezultatai rodo, kad tankiui padidėjus $\sim 9,7 \%$, šilumos laidumo koeficientas padidėja $\sim 0,15 \%$, o tankiui padidėjus iki $\sim 439 \text{ kg/m}^3$, mažėja iki $0,0651 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ (sumažėja $\sim 2,0 \%$).

Nors šilumos laidumo koeficiento pokyčiai yra nedideli, jie gali būti paaiškinti tuo, kad didėjant medžiagos tankiui iki $\sim 360 \text{ kg/m}^3$ didėja šilumos laidumas kietuoju medžiagos karkasu, o laidumas oru kinta mažai arba išlieka pastovus. Tankiui didėjant nuo $\sim 360 \text{ kg/m}^3$ šilumos laidumas kietuoju karkasu mažai kinta arba išlieka pastovus, o šilumos perdavimas oru mažėja dėl mažėjančių oro tarpų, dėl ko lėtėja dujų molekulių judėjimas.

3.8 paveiksle pateikiama grafinė interpretacija skirtingų fraksių pluoštinių kanapių spalių užpildo ir skirtingo kiekio krakmolo rišiklio poveikis biokompozitinių plokščių šilumos laidumo koeficientui.



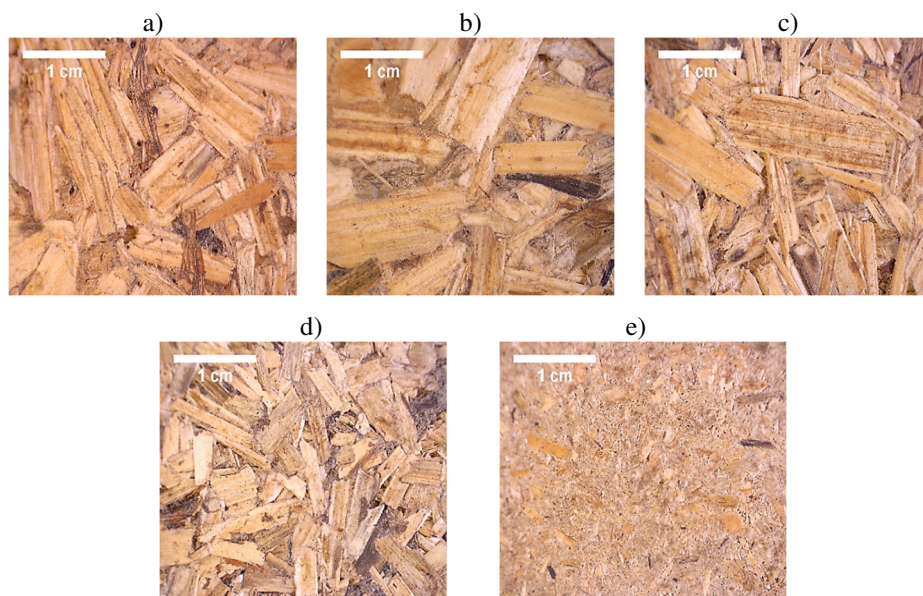
3.8 pav. Skirtingo kukurūzų krakmolo rišiklio kiekio ir skirtingų fraksių pluoštinių kanapių spalių užpildo poveikis biokompozitinių plokščių šilumos laidumo koeficientui

Fig. 3.8. The impact of various amounts of corn starch and different fractions of fibre hemp shives on thermal conductivity of biocomposite boards

Tyrimų rezultatai (A priedas) parodė, kad galima išskirti dvi grupes biokompozitinių plokščių, pasižyminčių didžiausiomis ir mažiausiomis šilumos laidumo

koeficiento vertėmis. Biokompozitinės plokštės, suformuotos iš 2,5/5 mm frakcijos kanapių spalių užpildo ir nuo 0 iki 50 % kiekio kintančio kukurūzų krakmolo rišiklio, pasižymi mažiausiomis šilumos laidumo koeficiento vertėmis, kintančiomis nuo 0,0603 W/(m·K) iki 0,0630 W/(m·K), o didžiausiomis vertėmis, kintančiomis nuo 0,0650 W/(m·K) iki 0,0665 W/(m·K) – suformuotos iš smulkintų kanapių spalių užpildo, esant tam pačiam kiekiui rišiklio. Iš 5/10 mm, 10/20 mm ir 2,5/20 mm frakcijų kanapių spalių užpildo suformuotų biokompozitinių plokščių šilumos laidumo koeficientų vertės patenka į intervalą tarp didžiausių ir mažiausių verčių. Lyginant biokompozitines plokštes, pasižyminčias mažiausiomis ir didžiausiomis šilumos laidumo koeficiento vertėmis, įdėjus 10 % rišiklio, šilumos laidumo koeficientų skirtumas sudaro ~5,4 % (nuo 0,0630 W/(m·K) iki 0,0664 W/(m·K)). Kai rišamosios medžiagos kiekis 50 %, skirtumas sudaro ~8,1 % (nuo 0,0605 W/(m·K) iki 0,0654 W/(m·K)). Pagal gautus tyrimų rezultatus galima teigti, kad skirtumai tarp biokompozitinių plokščių šilumos laidumo koeficiento rezultatų yra santykinai nedideli.

3.9 paveiksle pavaizduotos biokompozitinių plokščių, kurių gamybai buvo naudotas skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildas, makrostruktūros nuotraukos.

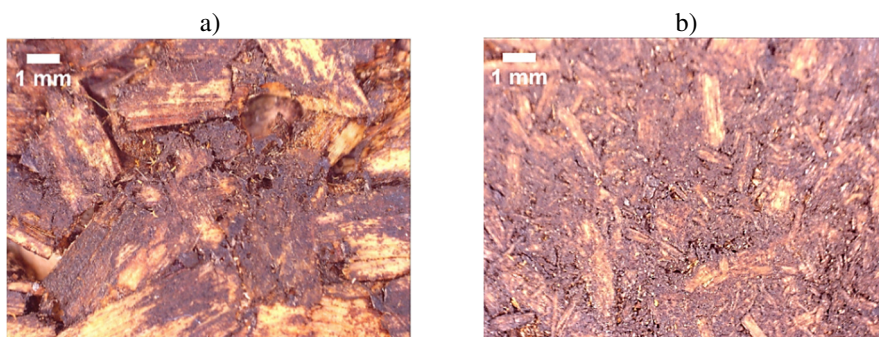


3.9 pav. Biokompozitinių plokščių, suformuotų iš skirtingų frakcijų pluoštinių kanapių spalių užpildo, makrostruktūra: a) 5/10 mm; b) 10/20 mm; c) 2,5/20 mm; d) 2,5/5 mm; e) smulkinti kanapių spaliai

Fig. 3.9. Macrostructure of biocomposite boards from different fractions fibre hemp shives aggregate: a) 5/10 mm; b) 10/20 mm; c) 2.5/20 mm; d) 2.5/5 mm; e) shredded hemp shives aggregate

Iš jų matyti, kad formavimo metu spalių dalelės gaminyje išsidėsto chaotiškai, jų orientavimosi tam tikra kryptimi nepastebima. Kanapių spaliai perdengia vienas kitą, taip suformuodami tarpusavio ryšius. Biokompozitinių plokščių makrostruktūra rodo, kad užpildo dalelės pasiskirsto vienodai: tarpai tarp didesnių dalelių užpildomi smulkesnėmis dalelėmis ir rišamąja medžiaga. Pagal tai galima teigti, kad parinkti formavimo mišinio parametrai leidžia pasiekti homogenišką suformuotos biokompozitinės plokštės struktūrą.

3.10 paveiksle pavaizduota biokompozitinių plokščių, suformuotų iš nesmulkintų ir smulkintų kanapių spalių užpildo bei kukurūzų krakmolo rišiklio, makrostruktūra. Didesnį biokompozitinių plokščių, suformuotų iš smulkintų kanapių užpildo ir kukurūzų krakmolo rišiklio, šilumos laidumo koeficientų vertės augimą galima paaiškinti dėl skirtumų atsirandančių medžiagos struktūroje. Suformavus biokompozitinę plokštę su krakmolo rišikliu, jis tolygiai padengia kanapių spalius plėvele, taip suformuodamas sąlyginai vientisą struktūrą. Kadangi smulkintų spalių savitasis paviršiaus plotas yra didesnis negu nesmulkintų 2,5/5 mm frakcijos spalių, todėl krakmolo riškis tolygiau pasiskirsto biokompozitinės plokštės tūryje, lyginant su biokompozitine plokšte iš nesmulkintų spalių užpildo.



3.10 pav. Biokompozitinių plokščių makrostruktūra: a) suformuoti iš 2,5/5 mm frakcijos kanapių spalių užpildo; b) suformuoti iš smulkintų kanapių spalių užpildo

Fig. 3.10. Macrostructure of biocomposite boards: a) from 2.5/5 mm fraction hemp shives aggregate; b) from shredded hemp shives aggregate

Literatūros analizė parodė (Morley *et al.* 1997), kad sausų krakmolo miltelių šilumos laidumo koeficientas gali kisti nuo 0,293 W/(m·K) iki 0,301 W/(m·K), o išdžiovinto krakmolo miltelių ir vandens mišinio šilumos laidumo koeficientas kinta nuo 0,364 W/(m·K) iki 0,388 W/(m·K). Galima daryti prielaidą, kad formuojant biokompozitines plokštes su krakmolo rišikliu, naudojant smulkesnių spalių užpildą, kurio savitasis paviršiaus plotas didesnis lyginant su stambesnių dalelių, riškis tolygiau pasiskirsto gaminio tūryje, dėl to santykinai padidėja šilu-

mos laidumo koeficiento vertė. Didesnį šilumos laidumą lemia ir tarp užpildo dalelių susiformuojantis didesnis kiekis kontaktinių zonų, kuriomis vyksta intensyvesnis šilumos perdavimas.

Eksperimentinių tyrimų rezultatai parodė, kad mažiausiu šilumos laidumo koeficientu pasižymi biokompozitinės plokštės, suformuotos iš 2,5/5 mm frakcijos kanapių užpildo. Kai gaminių tankis $\sim 408 \text{ kg/m}^3$, šilumos laidumo koeficientas yra $0,0600 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Didžiausiu šilumos laidumo koeficientu pasižymi biokompozitinės plokštės iš smulkintų kanapių spalių. Tankiui esant $\sim 374 \text{ kg/m}^3$, šilumos laidumo koeficiento vertė sudaro $0,0665 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$.

3.4 lentelėje pateikti kitų autorių, naudojusį krakmolo rišiklį, ir darbe gautų šilumos laidumo koeficientų eksperimentinių tyrimų rezultatai.

3.4 lentelė. Kitų autorių ir darbe gautų šilumos laidumo koeficientų vertės

Table 3.4. Thermal conductivity obtained by other authors and current research

Autorius	Medžiagos tankis, kg/m^3	Šilumos laidumo koeficientas, $\text{W/(m}\cdot\text{K)}$
Bourdot <i>et al.</i> 2017	182,0–188,3	0,0634–0,0738
Balčiūnas <i>et al.</i> 2013	260	0,0740
Darbe gauti rezultatai	319–439	0,0600–0,0665

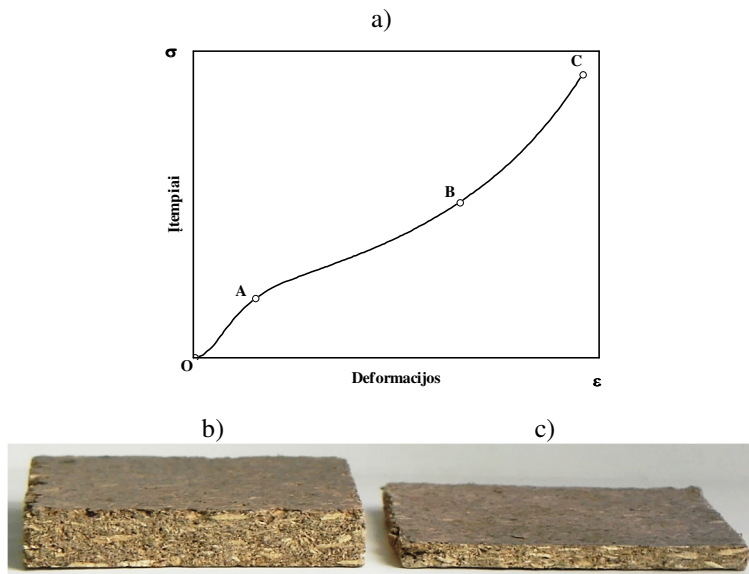
Palyginus darbe gautus rezultatus su kitų autorių rezultatais, matyti, kad gautos biokompozitinės plokštės pasižymi didesniu tankiu, tačiau jų šiluminės savybės yra santykinai geresnės. Galima daryti prielaidą, kad šiuos skirtumus lemia skirtingas žaliavų paruošimas, gamybos technologija, gaminių kietinimo režimas.

3.7. Biokompozitinių plokščių gniuždymo įtempio tyrimai

Gniuždant daugumą šilumą izoliuojančių medžiagų aiški suirimo riba nepastebima – bandiniai dažniausiai nesuyra, o tik sutankėja. Gniuždant tokio tipo medžiagas nustatoma sąlyginė stiprumo riba. Biokompozitinių plokščių iš kanapių spalių užpildo gniuždymo diagramos (3.11 a pav.) taškai O, A, B ir C žymi tolygius perėjimus į kitus mechaninius būvius. OA atkarpoje pastebimas tiesinis arba jai artimas deformacijos ir apkrovos ryšys. Atkarpoje AB bandinio deformacijos didėja, apkrovai santykinai nedaug didėjant, lyginant su OA atkarpa. Trečioje BC zonoje didėjant įtempiams, deformacija tolygiai mažėja – vyksta medžiagos sutankėjimas.

3.11 b paveiksle pavaizduotas nesugniuždytas biokompozitinės plokštės bandinys, 3.11 c paveiksle. pavaizduotas iki 70 % sugniuždytas bandinys. Matoma,

kad gniuždant bandinys labai sutankėja, bet nesuyra. Taigi, nustatant biokompozitinių plokščių gniuždomąjį stiprį negaunamas ribinis stipris, todėl į tai būtina atsižvelgti nurodant leistinas gniuždomąsias apkrovas. Šilumą izoliuojančių medžiagų normatyviniuose dokumentuose gniuždymo stipriu yra laikomas sąlyginis įtempis, atitinkantis 10 % santykinę gaminio deformaciją pagal storį.



3.11 pav. Biokompozitinių plokščių trumpalaikio gniuždymo ypatumai: a) gniuždymo diagrama „įtempiai-deformacijos“; b) nesugniuždytas bandinys; c) iki 70 % santykinės deformacijos sugniuždytas bandinys

Fig. 3.11. Peculiarities of short-term compression of biocomposite boards:

a) compression curve “stress-deformation”; b) non-compressed biocomposite; c) up to 70% relative deformation compressed specimen

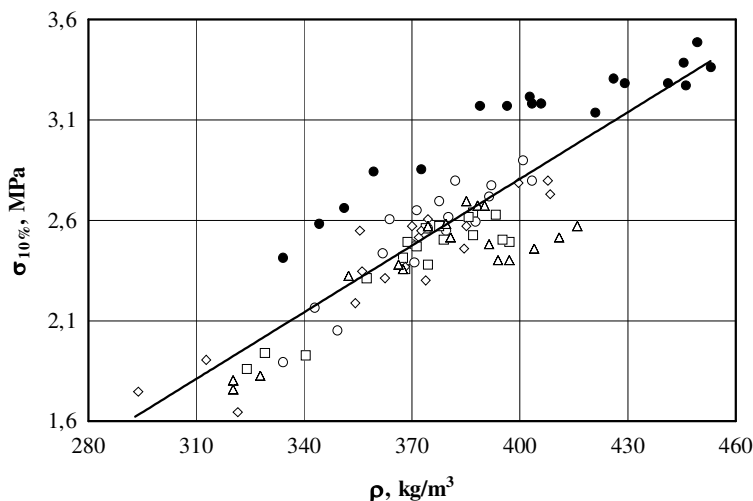
Biokompozitinių plokščių gniuždymo įtempių, esant 10 % santykinei deformacijai, priklausomybė nuo tankio pavaizduota 3.12 paveiksle.

Eksperimentinių duomenų pagrindu nustatytas ryšys tarp biokompozitinių plokščių gniuždymo įtempių ir tankio, kuris gali būti aprašytas regresine lygtimi (3.5) su vidutiniu kvadratinu nuokrypiu $S_r = 0,196$ MPa ($n = 90$) ir determinacijos koeficientu $\eta^2_{y,x} = 0,756$:

$$\sigma_{10\%} = 0,011077 \cdot \rho - 1,623, \quad (3.5)$$

čia $\sigma_{10\%}$ – gniuždymo įtempis, esant 10 % santykinei deformacijai, MPa, ρ – biokompozitinės plokštės tankis, kg/m³.

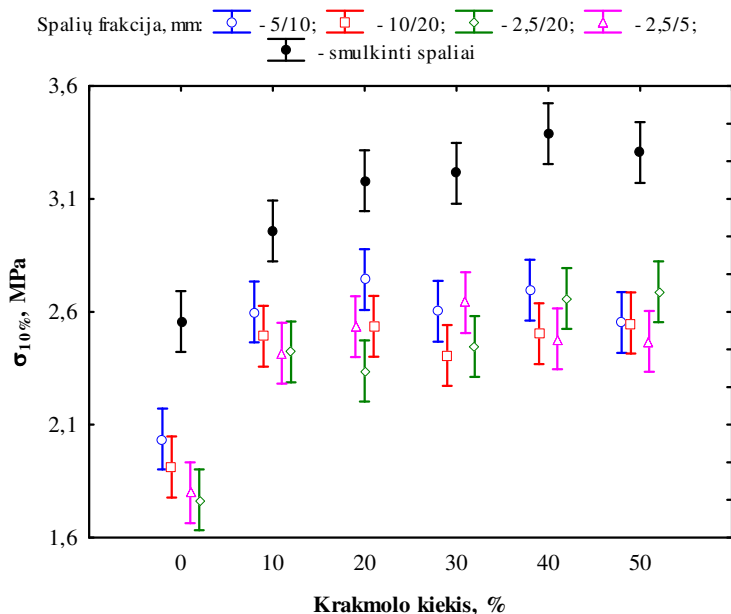
Pagal pasirinktą matematinį modelį gauta determinacijos koeficiento reikšmė $\eta^2_{y.x} = 0,756$, rodo, kad 75,6 % gniuždymo įtempių pokyčių sąlygoja biokompozitinių plokščių tankio kitimas.



3.12 pav. Biokompozitinių plokščių gniuždymo įtempio esant 10 % santykinei deformacijai ryšys su tankiu, kai taškai žymi eksperimentinius duomenis biokompozitinių plokščių, suformuotų iš kanapių spalių frakcijos, mm: ○ – 5/10; □ – 10/20; Δ – 2,5/20; Δ – 2,5/5; ● – smulkinti kanapių spaliai; (—) – regresinė linija

Fig. 3.12. Relationship between compressive stress at 10% relative deformation and biocomposite boards' density where designated dots present experimental data for biocomposites boards from hemp shives fraction, mm: ○ – 5/10; □ – 10/20; Δ – 2.5/20; Δ – 2.5/5; ● – shredded shives; (—) – regression line

Atlikus eksperimentinių duomenų analizę (3.13 pav., B priedas), matoma, kad skirtumai, atsirandantys dėl kukurūzų krakmolo rišiklio kiekio ir kanapių spalių užpildo frakcijos sąveikos, santykinai labai maži. Didžiausios gniuždymo įtempių vertės gautos biokompozitinių plokščių, suformuotų iš smulkintų kanapių spalių užpildo ir kukurūzų krakmolo rišiklio, kurio kiekiui kintant nuo 10 % iki 50 %, gniuždymo įtempis kinta nuo ~3,0 MPa iki ~3,3 MPa. Biokompozitinių plokščių, suformuotų iš smulkintų kanapių spalių užpildo ir 10 % rišiklio, gniuždymo įtempis padidėja ~5,6 %, lyginant su kontroliniais bandiniais, suformuotais iš smulkintų kanapių spalių užpildo be rišiklio. Vidutinė gniuždymo įtempio vertė pakinta nuo ~2,6 MPa iki ~3,0 MPa. Didinant rišiklio kiekį nuo 10 % iki 50 %, gniuždymo įtempis padidėja ~12 %. Gauti rezultatai rodo, kad didžiausias gniuždymo įtempio padidėjimas pastebimas įdėjus 10 % kukurūzų krakmolo rišiklio.



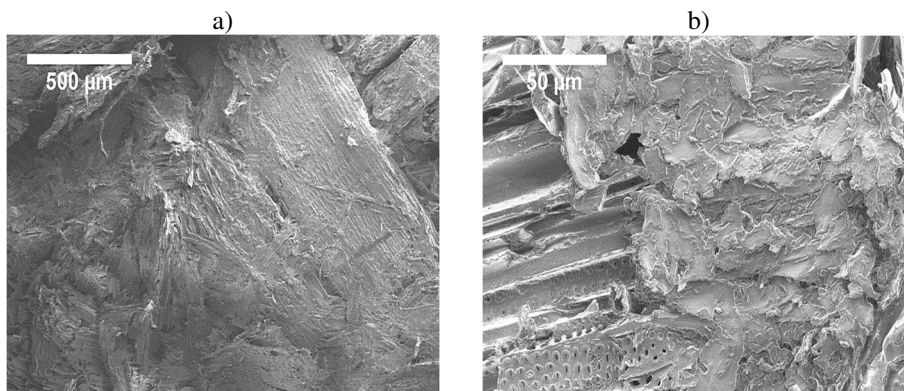
3.13 pav. Skirtingo kiekio kukurūzų krakmolo rišiklio ir skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildų poveikis biokompozitinių plokščių gniuždymo įtempiui

Fig. 3.13. The impact of various amounts of binder and different fractions hemp shives on compressive stress of biocomposite boards

Santykinai mažiausiomis gniuždymo įtempio vertėmis pasižymi biokompozitinės plokštės, suformuotos iš 5/10 mm, 10/20 mm, 2,5/20 mm ir 2,5/5 mm frakcijų kanapių spalių užpildo. Biokompozitinių plokščių, suformuotų iš šių frakcijų kanapių spalių užpildo ir kukurūzų krakmolo rišiklio, kurio kiekis kinta nuo 10 % iki 50 %, gniuždymo įtempis vidutiniškai kinta nuo ~2,5 MPa iki ~2,6 MPa. Kontrolinių bandinių iš minėtų frakcijų kanapių spalių užpildo, nenaudojant rišiklio, vidutinė gniuždymo įtempio vertė sudaro ~1,9 MPa.

Didžiausias biokompozitinių plokščių gniuždymo įtempio vertės padidėjimas, įdėjus 10 % rišiklio, pastebimas naudojant 2,5/20 mm frakcijos kanapių spalių užpildą ir sudaro ~36,7 %. Lyginant su biokompozitinių plokščių, suformuotų iš kitų frakcijų kanapių spalių užpildo, rezultatais, įdėjus tą patį kiekį rišiklio, ši vidutinė gniuždymo įtempio vertė yra mažiausia. Mažiausias padidėjimas, lygus ~17,8 %, būdingas biokompozitinėms plokštėms iš smulkintų kanapių spalių užpildo, tačiau jų vidutinė gniuždymo įtempio vertė yra didžiausia, įdėjus 10 % rišiklio. Palyginus biokompozitinių plokščių, suformuotų iš smulkintų ir 2,5/20 mm frakcijos kanapių spalių užpildų, panaudojus 10 % rišiklio, eksperimentinių tyrimų rezultatai rodo, kad gniuždymo įtempio skirtumas sudaro ~18,9 %.

3.14 paveiksle pavaizduotos kontrolinių bandinių ir biokompozitinių plokščių, su kukurūzų krakmolo rišikliu mikrostruktūros nuotraukos. Į formavimo mišinį įvestas krakmolo rišiklis padengia kanapių spalių dalelių paviršių, o terminio apdorojimo metu iš jo susidaro ryšiai, sustiprinantys kontaktines zonas tarp spalių, o tai padidina biokompozitinių plokščių gniuždymo įtempį.



3.14 pav. Biokompozitinių plokščių mikrostruktūra: a) be rišiklio; b) su rišikliu
Fig. 3.14. Microstructure of biocomposite boards: a) without binder; b) with binder

Remiantis gautais gniuždymo įtempio tyrimų rezultatais galima teigti, kad biokompozitinės plokštės, suformuotos iš smulkintų kanapių spalių užpildo, pasižymi didesnėmis gniuždymo įtempio vertėmis nei suformuotos iš nesmulkintų. Didžiausias gniuždymo įtempių padidėjimas matomas įdėjus 10 % kukurūzų krakmolo rišiklio.

Eksperimentinių tyrimų rezultatai rodo, kad mažiausiu gniuždymo įtempiu pasižymi biokompozitinės plokštės, suformuotos iš 2,5/20 mm frakcijos kanapių spalių užpildo. Esant tankiui $\sim 309 \text{ kg/m}^3$, gniuždymo įtempis siekia $\sim 1,8 \text{ MPa}$. Didžiausiu gniuždymo įtempiu pasižymi biokompozitinės plokštės iš smulkintų kanapių spalių užpildo. Kai tankis $\sim 447 \text{ kg/m}^3$, gniuždymo įtempis siekia $\sim 3,4 \text{ MPa}$.

3.5 lentelėje pateikti kitų autorių, naudojusių krakmolo rišiklį, ir darbe gautų gniuždymo eksperimentinių tyrimų rezultatai.

Palyginus kitų autorių, naudojusių krakmolo rišiklį, ir darbe gautus gniuždymo tyrimų rezultatus, skirtumai tarp mažiausios ir didžiausios vertės kinta iki 1,6 karto. Šie skirtumai atsiranda dėl skirtingo gamybos būdo, žaliavų paruošimo, terminio apdorojimo ir skirtingų medžiagų tankių.

3.5 lentelė. Kitų autorių ir darbe gautų gniuždymo įtempimų vertės

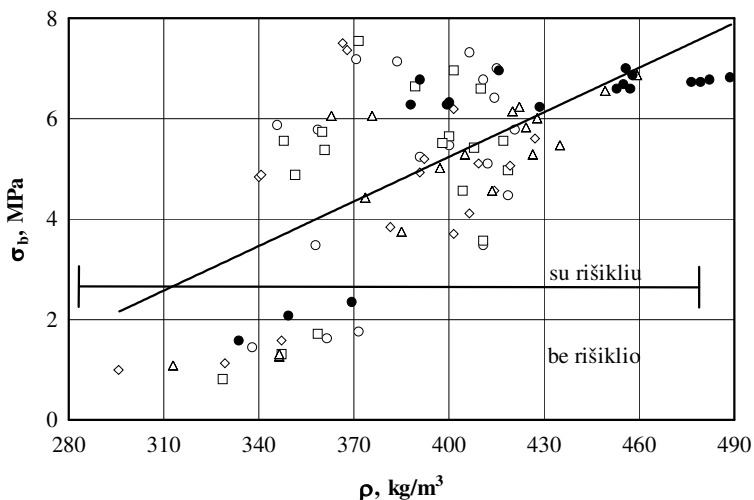
Table 3.5. Compressive stress values obtained by other authors and current research

Autorius	Medžiagos tankis, kg/m ³	Gniuždymo įtempis, MPa
Bourdot <i>et al.</i> 2017	182,0–188,3	0,57–0,63
Sandrine <i>et al.</i> 2015	177,0–210,0	0,4–0,8
Le <i>et al.</i> 2015	163,6–174,3	0,014–0,08
Darbe gauti rezultatai	309–447	1,8–3,4

3.8. Biokompozitinių plokščių lenkimo stiprio tyrimai

Norint panaudoti biokompozitines plokštes iš pluoštinių kanapių spalių užpildo kaip termoizoliacinius konstrukcinius gaminius, svarbus rodiklis yra lenkimo stipris, pagal kurį galima spręsti apie gaminio patvarumą transportuojant, montuojant, eksploatuojant specifinėse sąlygose, taip pat apie panaudojimą luboms, sienoms, trisluoksnių plokščių išoriniams sluoksniams, pertvaroms ir t. t.

Biokompozitinių plokščių iš pluoštinių kanapių spalių užpildo lenkimo stiprio ir tankio sąryšio eksperimentiniai duomenys pateikti 3.15 paveiksle.



3.15 pav. Biokompozitinių plokščių lenkimo stiprio ir tankio sąryšis, kai taškai žymi eksperimentinius duomenis biokompozitinių plokščių, suformuotų iš kanapių spalių frakcijos, mm: ○ – 5/10; □ – 10/20; ◇ – 2,5/20; Δ – 2,5/5; ● – smulkinti kanapių spalviai; (—) – regresinė linija

Fig. 3.15. Relationship between bending strength and density of biocomposite boards where designated dots present experimental data for biocomposites boards from hemp shives fraction, mm: ○ – 5/10; □ – 10/20; ◇ – 2.5/20; Δ – 2.5/5; ● – shredded hemp shives; (—) – regression line

Šį sąryšį galima išreikšti (3.6) regresine lygtimi su vidutiniu kvadratinio nuokrypiu $S_r = 1,5$ MPa ($n = 90$) ir determinacijos koeficientu $\eta^2_{y,x} = 0,382$:

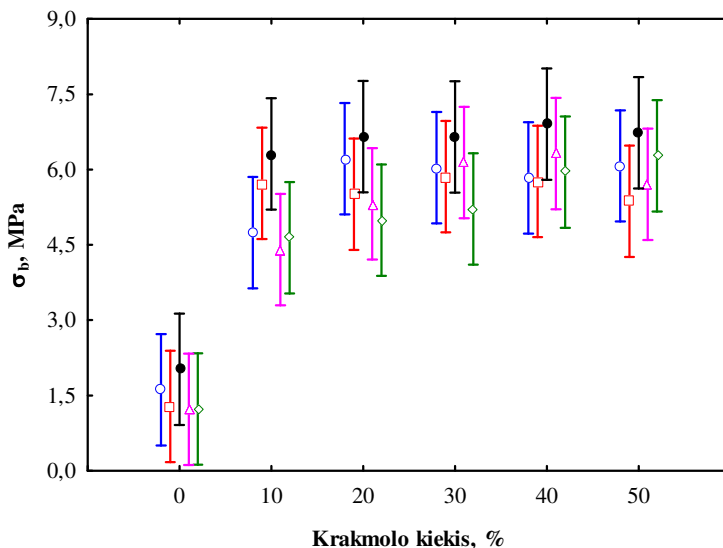
$$\sigma_b = 0,0296 \cdot \rho - 6,60, \quad (3.6)$$

čia σ_b – lenkimo stipris, MPa, ρ – biokompozitinės plokštės tankis, kg/m^3 .

Matyti, kad nagrinėjamame tankių intervale ryšiai yra nereikšminiai ir nelemiantys lenkimo stiprio pokyčių. Pagal pasirinktą matematinį modelį gauta, kad tankio kitimas lemia tik 38,2 % lenkimo stiprio pokyčių.

Atlikus eksperimentinių duomenų analizę (3.16 pav., C priedas) matyti, kad skirtumai, atsirandantys dėl kukurūzų krakmolo rišiklio kiekio ir pluoštinių kanapių spalio užpildo frakcijos sąveikos, santykinai maži.

Spalių frakcija, mm: ○ - 5/10; □ - 10/20; ◇ - 2,5/20; △ - 2,5/5;
● - smulkinti spalio



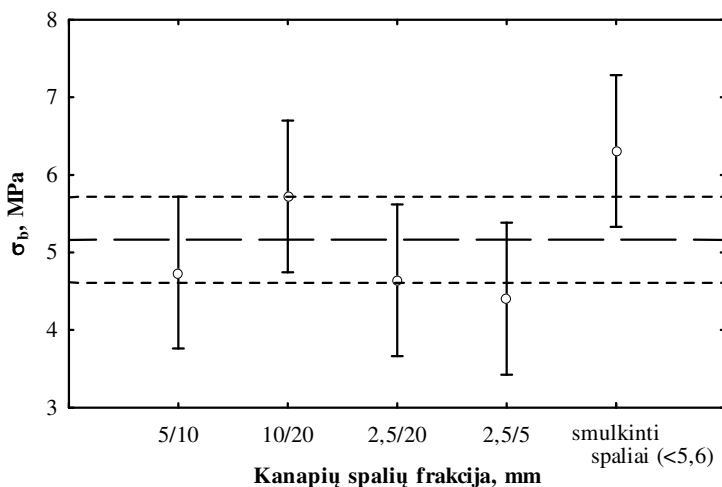
3.16 pav. Skirtingo kiekio kukurūzų krakmolo rišiklio ir skirtingų frakcijų kanapių spalio užpildo poveikis biokompozitinių plokščių lenkimo stipriui

Fig. 3.16. The impact of various amounts of binder and different fractions hemp shives on bending strength of biocomposite boards

Galima teigti, kad biokompozitinių plokščių iš skirtingų frakcijų kanapių spalio užpildo lenkimo stipris, naudojant vienodą rišiklio kiekį, skiriasi nežymiai. Kontrolinių bandinių, suformuotų iš skirtingų frakcijų kanapių spalio užpildo be kukurūzų krakmolo rišiklio, lenkimo stiprio vidutinė vertė sudaro ~1,5 MPa. Įdėjus 10 % rišiklio, lenkimo stiprio vidutinė vertė padidėja iki ~5,2 MPa. Didinant

rišiklio kiekį nuo 10 % iki 50 %, lenkimo stiprio vidutinė vertė sudaro ~6,0 MPa. Biokompozitinės plokštės, suformuotos iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo ir 10 % rišiklio, lenkimo stiprio vertė vidutiniškai padidėja ~3,5 karto. Padidinus rišiklio kiekį nuo 10 % iki 50 % biokompozitinių plokščių lenkimo stipris vidutiniškai padidėja ~1,2 karto. Atliktų eksperimentinių tyrimų pagrindu galima teigti, kad didžiausias biokompozitinių plokščių iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo lenkimo stiprio padidėjimas matomas įdėjus 10 % kukurūzų krakmolo rišiklio. Didinant rišiklio kiekį iki 50 %, lenkimo stiprio padidėjimas nežymus.

3.17 paveiksle pateikiamos biokompozitinių plokščių iš nesmulkintų ir smulkintų kanapių spalių užpildo lenkimo stiprio vertės įdėjus 10 % kukurūzų krakmolo rišiklio. Eksperimentinių duomenų analizė parodė, kad biokompozitinių plokščių, suformuotų iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo ir 10 % rišiklio, imties vidutinė lenkimo stiprio vertė sudaro ~5,16 MPa, o vidutinis kvadratinis nuokrypis $S_r = 0,99$ MPa ($n = 15$).



3.17 pav. Skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo poveikis biokompozitinių plokščių lenkimo stipriui, įdėjus 10 % kukurūzų krakmolo rišiklio

Fig. 3.17. The impact of different fractions hemp shives and 10% of starch binder on bending strength of biocomposite boards

Galima teigti, kad vidutinė lenkimo stiprio vertė priklauso $4,62 \leq \sigma_b \leq 5,71$ MPa intervalui. Nors ir visos vertės patenka į intervalą, tačiau galima išskirti biokompozitines plokštes, suformuotas iš smulkintų ir 2,5/5 mm frakcijos spalių užpildo. Biokompozitinių plokščių, pagamintų iš 2,5/5 mm frakcijos spalių užpildo, vidutinė lenkimo stiprio vertė yra mažesnė už apatinį pasiklivimo intervalą, o suformuotų iš smulkintų kanapių spalių užpildo – didesnė už viršutinį pasiklivimo intervalą. Galima daryti prielaidą, kad biokompozitinės plokštės, suformuotos iš

smulkintų kanapių spalių užpildo, pasižymi santykinai didesniu lenkimo stipriu nei plokštės, suformuotos iš kitų frakcijų užpildo.

Atlikta struktūros analizė parodė, kad biokompozitinių plokščių iš nesmulkintų kanapių spalių užpildo lūžio vieta po lenkimo bandymo nėra lygi (3.18 a pav.). Dalis spalių suirimo zonoje lenkimo metu lūžta visiškai, dalis tik įlūžta. Taip pat matoma, kad dalis spalių suirimo vietoje išsitraukia. Galima teigti, kad ryšiai šiose vietose nepakankamai stiprūs. 3.18 b paveiksle pavaizduota biokompozitinės plokštės iš smulkintų kanapių spalių užpildo lūžio vieta. Matyti, kad suirimas didžiąja dalimi įvyksta per spalių dalelių kontaktines zonas, suformuojant pakankamai tiesią lūžio liniją, ir tik kai kur pastebimas pavienių didesnių dalelių išsitraukimas.



3.18 pav. Biokompozitinių plokščių suirimo pobūdis po lenkimo bandymo (makrostruktūra): a) iš nesmulkintų kanapių spalių užpildo; b) iš smulkintų kanapių spalių užpildo

Fig. 3.18. The nature of fracture of biocomposite boards after bending test (macrostructure): a) from non-shredded hemp shives aggregate; b) from shredded hemp shives aggregate

Galima teigti, kad kontaktinių zonų stiprumas tarp kanapių spalių užpildo ir kukurūzų krakmolo rišiklio gana vienodas per visą bandinio tūrį. Dėl didesnio kiekio kontaktinių zonų, susidarančių tarp smulkintų spalių dalelių, šios biokompozitinės plokštės geba atlaikyti didesnius lenkimo metu susidarančius įtempius.

3.6 lentelėje pateikti autorių, naudojusių krakmolo rišiklį, ir darbe gautų eksperimentinių lenkimo stiprio tyrimų rezultatai. Eksperimentinių tyrimų rezultatai rodo, kad santykinai mažiausiu lenkimo stipriu pasižymi biokompozitinės plokštės, suformuotos iš 2,5/5 mm frakcijos kanapių spalių užpildo. Tankiui esant $\sim 335 \text{ kg/m}^3$, lenkimo stipris siekia $\sim 1,22 \text{ MPa}$. Santykinai didžiausiu lenkimo stipriu pasižymi biokompozitinės plokštės iš smulkintų kanapių spalių užpildo.

Kai tankis $\sim 468 \text{ kg/m}^3$, lenkimo stipris siekia $\sim 6,90 \text{ MPa}$. Palyginus šiuos ir 3.5 lentelėje pateiktus kitų autorių, naudojusį krakmolo rišiklį, tyrimų rezultatus, skirtumai tarp mažiausios ir didžiausios vertės kinta iki ~ 100 kartų. Šie skirtumai atsiranda dėl skirtingo gamybos būdo, žaliavų paruošimo, terminio apdorojimo ir skirtingų medžiagų tankių.

3.6 lentelė. Kitų autorių ir darbe gautos lenkimo stiprio vertės

Table 3.6. Bending strength values obtained by other authors and current research

Autorius	Medžiagos tankis, kg/m^3	Lenkimo stipris, MPa
Sandrine <i>et al.</i> 2015	177–210	0,15–0,25
Le <i>et al.</i> 2015	163,6–174,3	0,03–0,13
Darbe gauti rezultatai	335–468	1,22–6,90

3.9. Biokompozitinių plokščių tempimo stiprio tyrimai

Medžiagos stipris tempiant yra viena svarbiausių mechaninių savybių. Šis rodiklis svarbus, jei ant gaminio bus klijuojama ar kitokiu būdu tvirtinama papildoma medžiaga ar gaminys. Medžiagos stipris tempiant yra svarbus rodiklis gaminį montuojant ar transportuojant. Atsižvelgiant į šį rodiklį galima numatyti medžiagos pritaikymo sritį.

Biokompozitinių plokščių tempimo stiprio ir tankio sąryšio eksperimentiniai duomenys pateikti 3.19 paveiksle. Šį sąryšį galima išreikšti (3.7) regresine lygtimi su vidutiniu kvadratinio nuokrypiu $S_r = 0,102 \text{ MPa}$ ($n = 90$) ir determinacijos koeficientu $\eta^2_{y,x} = 0,367$:

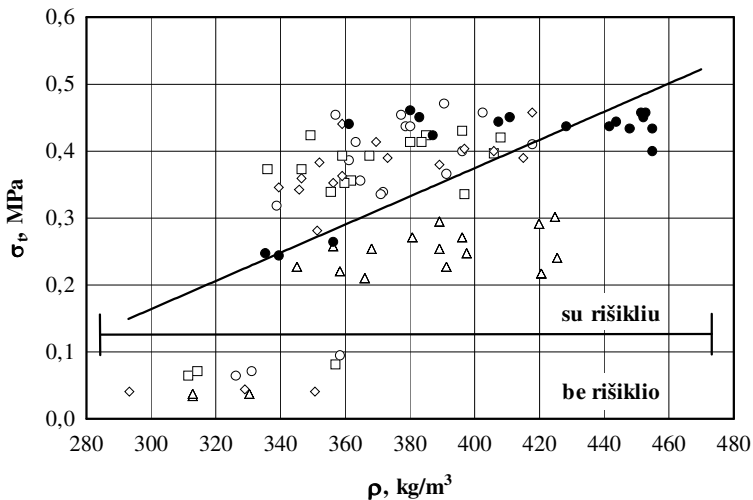
$$\sigma_t = -0,468 + 0,00211 \cdot \rho, \quad (3.7)$$

čia σ_t – tempimo stipris, MPa; ρ – biokompozitinės plokštės tankis, kg/m^3 .

Pagal pasirinktą matematinį modelį gauta determinacijos koeficiento reikšmė $\eta^2_{y,x} = 0,367$ rodo, kad 36,7 % tempimo stiprio pokyčių sąlygoja medžiagos tankio kitimas.

Atlikta eksperimentinių duomenų analizė (3.20 pav., D priedas) parodė, kad pagal tempimo stiprio rezultatus kontrolinius bandinius galima išskirti į dvi grupes. Kontroliniai bandiniai, pagaminti iš 5/10 mm, 10/20 mm, 2,5/20 mm ir 2,5/5 mm frakcijos kanapių spalių užpildo, pasižymi mažiausiu tempimo stipriu, kurio vidutinė vertė sudaro $\sim 0,0569 \text{ MPa}$. Kontroliniai bandiniai, suformuoti iš smulkintų kanapių spalių užpildo, pasižymi didžiausiu tempimo stipriu, kurio vidutinė vertė sudaro $\sim 0,252 \text{ MPa}$. Palyginus šių, iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildų suformuotų kontrolinių bandinių, tyrimų rezultatus, gauta, kad tempimo stiprių skirtumas sudaro $\sim 4,4$ karto. Į formavimo mišinį įdėjus 10 %

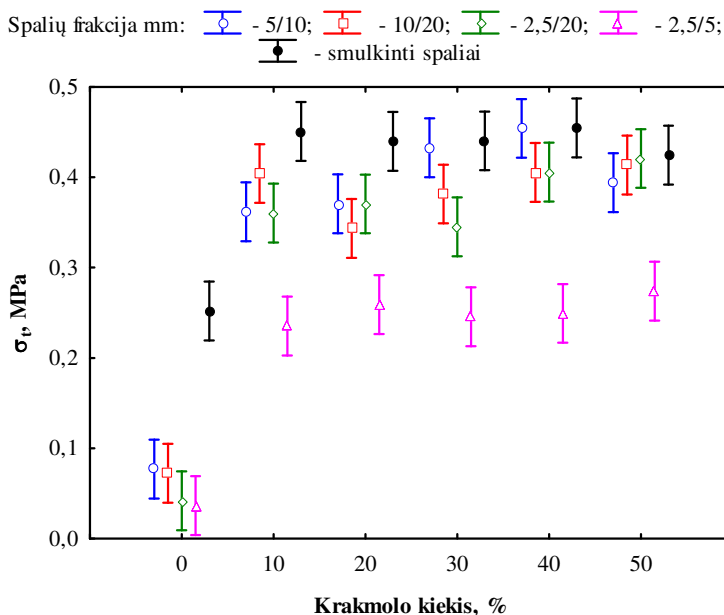
kukurūzų krakmolo rišiklio, visų biokompozitinių plokščių, suformuotų iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo, tempimo stipris žymiai padidėja. Biokompozitinių plokščių, kurių gamybai naudotas 2,5/5 mm frakcijos kanapių spalių užpildas, tempimo stiprio vertė sudaro ~0,235 MPa. Įdėjus 50 % rišiklio, tempimo stiprio vidutinė vertė sudaro ~0,274 MPa, tempimo stipris padidėja ~1,2 karto. Panaudojus smulkintų kanapių spalių užpildą, tempimo stiprio vertė sudaro ~0,451 MPa. Įdėjus 50 % rišiklio, tempimo stiprio vidutinė vertė sudaro ~0,425 MPa. Matoma, kad tempimo stipris sumažėja ~1,1 karto.



3.19 pav. Biokompozitinių plokščių tempimo stiprio ir tankio sąryšis, kai taškai žymi eksperimentinius duomenis biokompozitinių plokščių, suformuotų iš kanapių spalių frakcijos, mm: ○ – 5/10; □ – 10/20; ◇ – 2,5/20; △ – 2,5/5; ● – smulkinti kanapių spaljai; (—) – regresinė linija

Fig. 3.19. Relationship between tensile strength and density of biocomposite boards where designated dots present experimental data for biocomposites boards from hemp shives fraction, mm: ○ – 5/10; □ – 10/20; ◇ – 2.5/20; △ – 2.5/5; ● – shredded hemp shives; (—) – regression line

Palyginus biokompozitinių plokščių, suformuotų iš šių frakcijų kanapių spalių užpildų ir 10 % kukurūzų krakmolo rišiklio, rezultatus, nustatyta, kad naudojant smulkintų kanapių spalių užpildą tempimo stipris gaunamas ~2,9 karto didesnis nei naudojant 2,5/5 mm frakcijos kanapių spalių užpildą. Įdėjus 50 % rišiklio tempimo stiprio skirtumas sudaro ~1,6 karto. Galima teigti, kad biokompozitinės plokštės, suformuotos iš smulkintų kanapių spalių užpildo ir skirtingų kiekių kukurūzų krakmolo rišiklio, pasižymi santykinai didesniu tempimo stipriu.

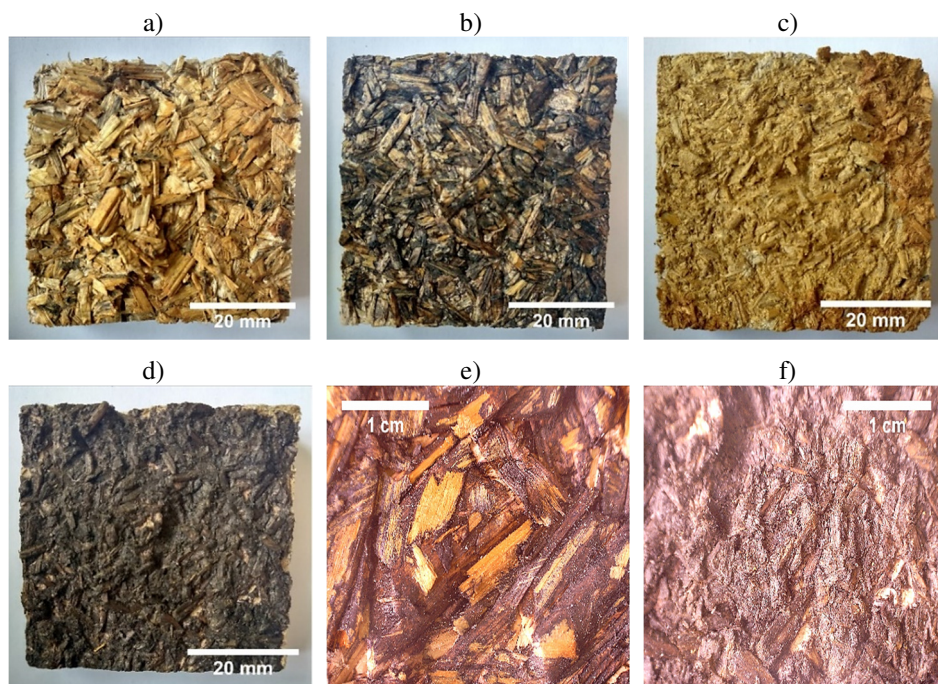


3.20 pav. Skirtingo kiekio kukurūzų krakmolo rišiklio ir skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildų poveikis biokompozitinių plokščių tempimo stipriui

Fig. 3.20. The impact of various amounts of starch binder and different fractions hemp shives on tensile strength of biocomposite boards

Bandinį veikiant tempimo jėgai susidaro įtempiai, kuriuos turi kompensuoti vidinės dalelių tarpusavio sankibos jėgos. Kuomet įtempiai viršija šias jėgas, bandinys suyra. 3.21 paveiksle pateiktos biokompozitinių plokščių suirimo zonos vaizdas po tempimo bandymo. Krakmolo struktūra sudaryta iš vijų, kurios turi gliukozės liekanų. Į šias vijas gali įsiterpti jodo molekulės, kuomet susidaro kompleksas, kuriam būdinga tamsiai mėlyna spalva (Navikaitė *et al.* 2013). Taigi krakmolai, reaguodamas su jodu, nusidažo mėlynai. Šis metodas gali būti taikomas krakmolo aptikimui medžiagoje. Siekiant įvertinti rišiklio pasiskirstymą bandinio suirimo zonoje buvo panaudotas 5 % jodo tirpalas. 3.21 a paveiksle matoma bandinio, suformuoto iš 2,5/5 mm frakcijos kanapių spalių užpildo be rišamosios medžiagos, suirimo zona, padengta jodo tirpalu. Matoma, kad bandinio suirimo zonos paviršiaus spalva nepakinta. Jodo tirpalu padengus bandinio, suformuoto iš 2,5/5 mm frakcijos kanapių spalių užpildo ir panaudojus krakmolo rišiklį, suirimo zonos paviršių, pastebimas ryškus spalvos pokytis (3.21 b pav.). Tamsiai mėlyna spalva nusidažęs paviršius parodo kukurūzų krakmolo rišiklio pasiskirstymą bandinio tūryje. Kontrolinių bandinių, suformuotų iš smulkintų kanapių spalių už-

pildo be kukurūzų krakmolo rišiklio, suirimo zonos paviršių padengus jodo tirpalu, šis spalvos nekeičia (3.21 c pav.). Į formavimo mišinį įdėjus krakmolo rišiklį, jodo tirpalu paveikta bandinio suirimo zona po tempimo bandymo nusidažo tamsiai mėlyna spalva (3.21 d pav.). Jodo tirpalu apdorojant bandinio paviršių galima įvertinti rišiklio pasiskirstymą gaminio tūryje. Lyginant 3.21 b ir d paveikslus, matyti, kad rišiklis yra padengęs didesnę plotą bandinio, suformuoto iš smulkintų kanapių spalių užpildo. 3.21 e paveiksle šviesios zonos parodo, kad formuojant biokompozitines plokštes iš nesmulkintų kanapių spalių užpildo, kukurūzų krakmolo rišiklis padengia mažesnę dalelių plotą, nei naudojant smulkintų kanapių spalių užpildą (3.21 f pav.).



3.21 pav. Bandinių vaizdas po tempimo bandymo, kai bandinys suformuotas iš:

- a) nesmulkintų spalių užpildo be rišiklio; b) nesmulkintų spalių užpildo su 10 % rišiklio;
- c) smulkintų spalių užpildo be rišiklio; d) smulkintų spalių užpildo su 10 % rišiklio;
- e) nesmulkintų spalių užpildo su 10 % rišiklio; f) smulkintų spalių užpildo su 10 % rišiklio

Fig. 3.21. The view of specimens after tensile test, when the specimen is obtained from:
a) non-shredded shives aggregate without binder; b) non-shredded shives aggregate and 10% of binder; c) shredded shives aggregate without binder; d) shredded shives aggregate with 10% of binder; e) non-shredded shives aggregate and 10% of binder; f) shredded shives aggregate and 10% of binder

Rišikliu nepadengtos kontaktinės zonos gali atlaikyti mažesnius įtempius. Didesnis bandinio paviršiaus plotas, padengtas rišikliu, sustiprina kontaktines zonas tarp spalių dalelių. Dėl didesnės sankibos jėgos tarp dalelių bandinys geba atlaikyti didesnius atsirandančius tempimo įtempius. Šią prielaidą patvirtina ir eksperimentiniai biokompozitinių plokščių tempimo tyrimų rezultatai.

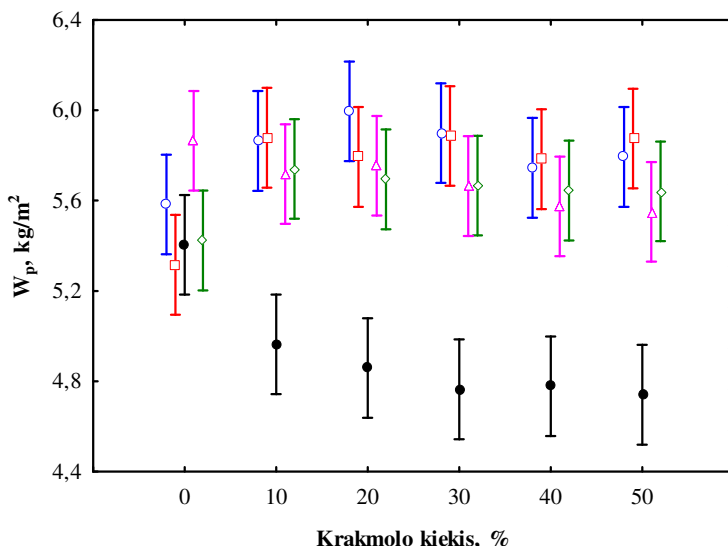
Galima daryti prielaidą, kad biokompozitinės plokštės, suformuotos iš smulkintų kanapių spalių užpildo, pasižymi didžiausiu tempimo stipriu, lyginant su pagamintomis iš kitų frakcijų kanapių spalių užpildo. Į formavimo mišinį įdėjus 10 % kukurūzų krakmolo rišiklio pastebimas didžiausias tempimo stiprio prieaugis, lyginant su kitais kiekiais rišiklio. Remiantis eksperimentinių tyrimų metu gautais rezultatais, mažiausiu tempimo įtempiu pasižymi biokompozitinės plokštės, suformuotos iš 2,5/5 mm frakcijos kanapių spalių užpildo, kurių stipris yra 0,235 MPa, esant tankiui 368 kg/m³, o didžiausiu – iš smulkintų kanapių spalių užpildo, kurių stipris yra 0,451 MPa, tankiui esant 375 kg/m³. Palyginus darbe gautus ir (Bourdot *et. al.* 2017) pateiktus tyrimų rezultatus (tankiui kintant 182,0–188,3 kg/m³ ribose, tempimo stipris kinta nuo 0,08 MPa iki 0,11 MPa), mažiausios ir didžiausios vertės skirtumai gali kisti nuo 2,9 iki 4,1 karto. Šie skirtumai atsiranda dėl skirtingų kanapių kompozitų gamybos būdo, žaliavų paruošimo, terminio apdorojimo ir skirtingų medžiagų tankių.

3.10. Biokompozitinių plokščių trumpalaikės vandens sugerties ir storio išbrinkio tyrimai

Dėl porėtos struktūros augalinės kilmės medžiagos pasižymi hidrofilinėmis savybėmis, todėl kompozitams, gaminamiems iš pluoštinių kanapių spalių, būdinga didelė vandens sugertis.

Trumpalaikės vandens sugerties eksperimentinių duomenų analizė parodė (3.22 pav., E priedas), kad biokompozitinių plokščių iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo vandens sugertis skiriasi. Iš 3.22 paveikslą matyti, kad biokompozitinės plokštės, suformuotos iš nesmulkintų kanapių spalių užpildo, pasižymi didesne trumpalaikės vandens sugertimi, nei suformuotos iš smulkintų spalių užpildo. Vidutinė biokompozitinių plokščių iš nesmulkintų kanapių spalių užpildo vandens sugerties vertė sudaro ~5,72 kg/m², o iš smulkintų ~4,92 kg/m². Gaminant biokompozitines plokštes iš smulkintų kanapių spalių užpildo ir kukurūzų krakmolo rišiklio suformuojama struktūra, pasižyminti mažesniu tuštumų kiekiu ir dydžiu tarp dalelių, į kurias gali patekti vanduo. Vanduo, patekęs į šias tuštumas, lemia didesnę bandinių, iš nesmulkintų kanapių spalių užpildo, vandens sugertį, lyginant su suformuotais iš smulkintų kanapių spalių užpildo. Kad vandens sugerties skirtumus lemia struktūra, patvirtina ir skirtingų frakcijų kanapių spalių vandens sugerties tyrimai, kurių metu gauti rezultatai mažai skiriasi.

Spalių frakcija, mm: ○ - 5/10; □ - 10/20; ◇ - 2,5/20; △ - 2,5/5;
● - smulkinti spalviai

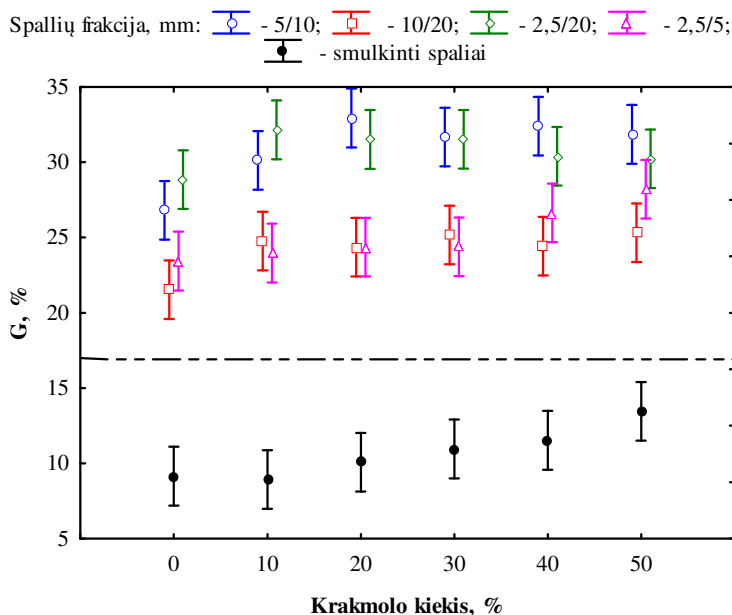


3.22 pav. Skirtingo kiekio kukurūzų krakmolo rišiklio ir skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildų poveikis biokompozitinių plokščių trumpalaikiai vandens sugerčiai

Fig. 3.22. The impact of various amounts of starch binder and different fractions hemp shives aggregate on short-term water absorption of biocomposite boards

Viena svarbesnių plokščių tipui priskiriamų gaminių savybių yra storio išbrinkis po mirkymo vandenyje, kuris leidžia įvertinti vandens poveikį gaminio matmenų pokyčiams storio kryptimi. Ši savybė svarbi medžiagą eksploatuojant kintančiomis arba padidintos drėgmės aplinkos sąlygomis.

3.23 paveiksle pavaizduoti biokompozitinių plokščių, suformuotų iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo ir skirtingo kiekio kukurūzų krakmolo rišiklio, storio išbrinkio rezultatai (F priedas). Eksperimentinių duomenų analizė parodė, kad iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo suformuotų biokompozitinių plokščių storio išbrinkis skiriasi. Didžiausios storio išbrinkio vertės gautos formuojant iš 5/10 mm ir 2,5/20 mm frakcijos kanapių spalių užpildo, kuomet jos beveik vienodos, ir sudaro ~30,9 %. Biokompozitinių plokščių gamybai panaudojus 10/20 mm ir 2,5/5 mm frakcijos kanapių spalių užpildą, vidutinė storio išbrinkio vertė sudaro ~24,7 %. Biokompozitinės plokštės, suformuotos iš smulkintų kanapių spalių užpildo, pasižymi mažiausiu storio išbrinkiu, kurio vidutinė vertė sudaro ~10,7 %. Matyti, kad įdėjus kukurūzų krakmolo rišiklio, biokompozitinių plokščių storio išbrinkis padidėja.



3.23 pav. Skirtingo kiekio kukurūzų krakmolo rišiklio ir skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildų poveikis biokompozitinių plokščių storio išbrinkimui

Fig. 3.23. The impact of various amounts of starch binder and different fractions hemp shives aggregate on swelling in thickness of biocomposite boards

Iš eksperimentinių tyrimų rezultatų matyti, kad mažesnis storio išbrinkis būdingas biokompozitinėms plokštėms, suformuotoms iš smulkintų kanapių spalių užpildo. Didesnės dalelės dėl jose esančio didesnio kiekio porų sugeria didesnę kiekį vandens. Bandinį panardinus į vandenį, šis skverbiasi į spalių poras, dėl to dalelės brinksta. Brinkimo metu dalelė padidėja, bandinyje atsiranda vidiniai įtempiai, kurie paveikia kontaktines zonas tarp dalelių. Galima daryti prielaidą, kad tarp smulkesnių dalelių susidaro didesnis kiekis kontaktinių zonų, kurios perima atsirandančius įtempius ir trukdo dalelėms brinkti, dėl to biokompozitinės plokštės iš smulkintų kanapių spalių užpildo pasižymi mažesniu storio išbrinkiu.

Galima teigti, kad biokompozitinės plokštės, suformuotos iš smulkintų kanapių spalių užpildo, pasižymi mažesne trumpalaikė vandens sugertimi ir storio išbrinkiu, lyginant su suformuotomis iš nesmulkintų kanapių spalių užpildo. Kukurūzų krakmolo rišiklis nežymiai padidina storio išbrinkį ir biokompozitinių plokščių iš nesmulkintų kanapių spalių užpildo vandens sugertį, tačiau sumažina biokompozitinių plokščių iš smulkintų kanapių spalių užpildo vandens sugertį.

Norint šias biokompozitines plokštes naudoti statybos pramonėje įrengiant atitvarines konstrukcijas, naudoti kaip apdailos plokštes, taip pat baldų ir kitose

pramonės šakose, reikia naudoti hidrofobizuojančius priedus, siekiant išvengti neigiamo vandens poveikio jų savybėms. Siekiant sumažinti produktų kenksmingą poveikį aplinkai, daugelio tekstilėje naudojamų hidrofobizatorių, pagamintų C – 8 grandinės pagrindu, gamyba buvo nutraukta ir pradėta naudoti priedus, gaminamus C – 6 grandinės pagrindu. Dėl šios priežasties darbe pasirinkta naudoti plačiai tekstilės pramonėje naudojamą hidrofobizatorių fluoralkilakrilato koopolimero pagrindu – Beiphob FR. Balčiūnas (2015) tyrė šio hidrofobizatoriaus poveikį kompozitų, pagamintų iš kanapių spalių ir sapropelio rišiklio, vandens sugerčiai. Suformuoti kompozitai buvo apipurkšti hidrofobizatoriumi ir džiovinami. Panašią apdorojimo technologiją naudojo ir Stapulionienė (2016), kuomet iš kanapių ir polilaktido (PLA) pluoštų suformuoti kompozitai buvo mirkomi hidrofobizuojančiuose tirpaluose arba jais apipurškiami. Šias hidrofobizavimo technologijas (mirkymo, apipurškimo) pritaikyti šio tipo medžiagai yra sudėtinga, nes gamybai naudojamas kukurūzų krakmolos nėra atsparus vandens poveikiui. Įmerkus bandinį į hidrofobizuojantį priedą ar juo jį apipurškiant, rišiklis gali išbrinkti, dėl to sumažėtų vidinė sankibos jėga tarp dalelių. Dėl šios priežasties hidrofobizuojančiais priedais nutarta apdoroti ne biokompozitines plokštes, o kanapių spalių užpildą formavimo pradžioje.

Pagal gautus biokompozitinių plokščių, suformuotų iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo ir skirtingo kukurūzų krakmolo rišiklio kiekio, tyrimų rezultatus, nuspręsta priedų poveikį tirti formuojant plokštes iš smulkintų kanapių spalių užpildo ir 10 % kukurūzų krakmolo rišiklio.

3.24 paveiksle parodytas hidrofobizatoriaus tirpalo koncentracijos poveikis trumpalaikiai vandens sugerčiai (G priedas). Vandens sugerties ir hidrofobizatoriaus tirpalo koncentracijos sąryšį galima išreikšti (3.8) regresine lygtimi su vidutiniu kvadratinu nuokrypiu $S_r = 0,224 \text{ kg/m}^2$ ($n = 27$) ir determinacijos koeficientu $\eta^2_{y,x} = 0,969$:

$$W_p = 0,378 \cdot \left(1 - 12,42 \cdot \exp \left(-0,0991 \cdot \left(\frac{V}{H} \right) \right) \right), \quad (3.8)$$

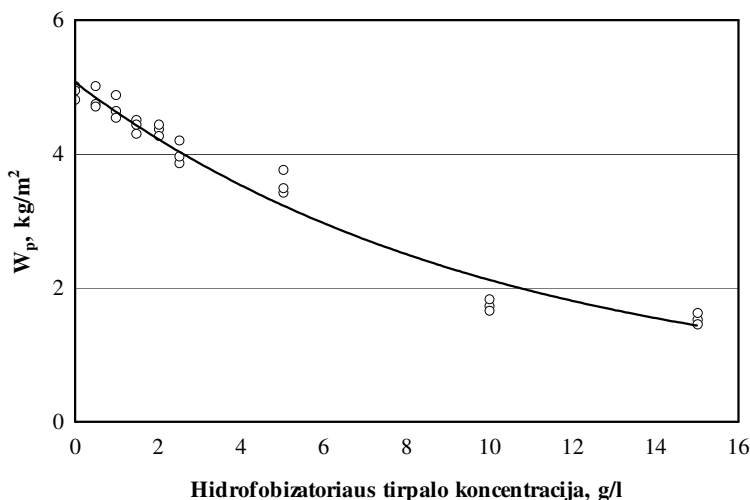
čia W_p – trumpalaikė vandens sudertis, kg/m^2 ; $\frac{V}{H}$ – hidrofobinės medžiagos ir vandens kiekio santykis apdorojant bandinius, g/l .

Pagal pasirinktą matematinį modelį gauta determinacijos koeficiento reikšmė $\eta^2_{y,x} = 0,969$ rodo, kad 96,9 % vandens sugerties pokyčių sąlygoja hidrofobizatoriaus tirpalo koncentracijos kitimas.

Nenaudojant hidrofobizuojančių priedų, biokompozitinių plokščių vandens sugertis siekia $4,92 \text{ kg/m}^2$. Panaudojus 0,5 g/l, 1,0 g/l, 1,5 g/l, 2,0 g/l, 2,5 g/l ir 5,0 g/l koncentracijų hidrofobizatorių tirpalus, vandens sugertis kinta ribose nuo

~4,83 kg/m² iki ~3,55 kg/m². Hidrofobizatoriaus tirpalo koncentraciją padidinus iki 10 g/l, vandens sugertis sudaro 1,74 kg/m² ir sumažėja ~2,83 karto. Padidinus hidrofobizatoriaus tirpalo koncentraciją iki 15 g/l, išbrinkis sumažėja iki 1,54 kg/m², o sumažėjimas sudaro 3,2 karto.

Palyginus trumpalaikės vandens sugerties vertes, panaudojus 10 g/l ir 15 g/l koncentracijos hidrofobizatoriaus tirpalus, skirtumas sudaro ~1,13 karto. Kadangi vandens sugerties skirtumas nėra didelis, todėl galima teigti, kad optimali hidrofobizatoriaus tirpalo koncentracija yra 10 g/l.



3.24 pav. Biokompozitinių plokščių vandens sugerties ir hidrofobizatoriaus tirpalo koncentracijos sąryšis: ○ – eksperimentiniai rezultatai

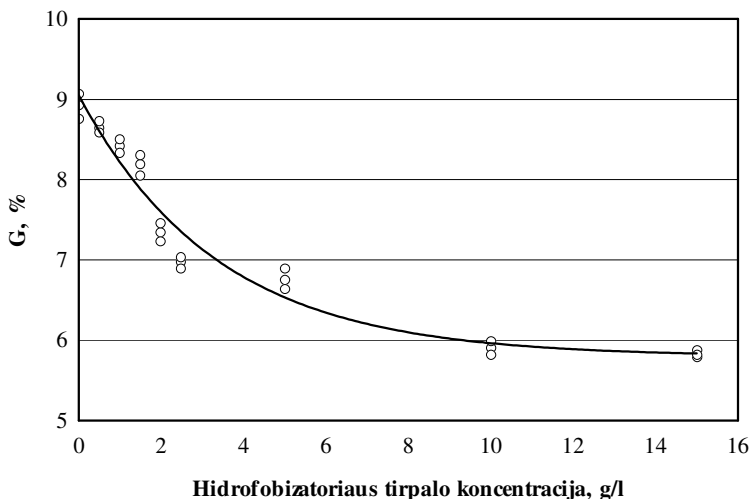
Fig. 3.24. Relationship between water absorption and concentration of hydrophobizer solution for biocomposite boards: ○ – experimental results

3.25 paveiksle parodytas hidrofobizatoriaus tirpalo koncentracijos poveikis biokompozitinių plokščių storio išbrinkiui (H priedas). Nustatant išbrinkio ir hidrofobinės medžiagos kiekio sąryšį gautiems duomenims apdoroti buvo taikoma (3.9) regresinė lygtis su vidutiniu kvadratinu nuokrypiu $S_r = 0,224 \%$ ($n = 27$) ir determinacijos koeficientu $\eta^2_{y \cdot x} = 0,956$:

$$G = 5,80 \cdot \left(1 - 0,561 \cdot \exp \left(-0,297 \cdot \left(\frac{V}{H} \right) \right) \right), \quad (3.9)$$

čia G – storio išbrinkis po mirkymo vandenyje, %; $\frac{V}{H}$ – hidrofobinės medžiagos ir vandens kiekio santykis apdorojant bandinius, g/l.

Pagal pasirinktą matematinį modelį gauta determinacijos koeficiento reikšmė $\eta^2_{y.x} = 0,956$ rodo, kad 95,6 % išbrinkio pokyčių sąlygoja hidrofobizatoriaus tirpalo koncentracijos kitimas.



3.25 pav. Biokompozitinių plokščių storio išbrinkio po mirkymo vandenyje ir hidrofobizatoriaus tirpalo koncentracijos sąryšis: ○ – eksperimentiniai rezultatai

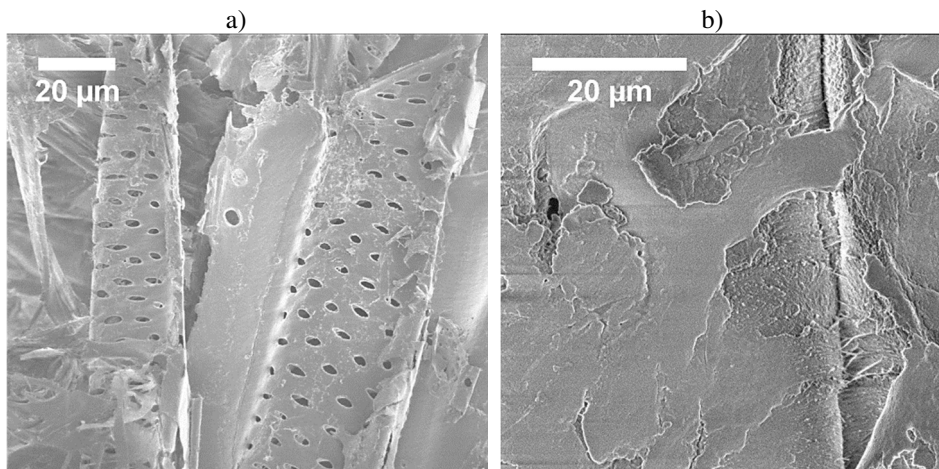
Fig. 3.25. Relationship between swelling in thickness and concentration of hydrophobizer solution for biocomposite boards: ○ – experimental results

Atskaitos tašku buvo pasirinkta biokompozitinė plokštė, suformuota be hidrofobinio priedo, kurios storio išbrinkis sudaro 8,92 %. Panaudojus 0,5 g/l, 1,0 g/l, 1,5 g/l, 2,0 g/l, 2,5 g/l ir 5,0 g/l koncentracijų hidrofobizatorių tirpalus, storio išbrinkis kinta ribose nuo 8,65 % iki 6,76 %. Hidrofobizatoriaus tirpalo koncentraciją padidinus iki 10 g/l, storio išbrinkis sudaro 5,91 % ir sumažėja 1,51 karto. Padidinus hidrofobizatoriaus tirpalo koncentraciją iki 15 g/l, storio išbrinkis sumažėja iki 5,84 %, o sumažėjimas sudaro 1,53 karto.

Palyginus storio išbrinkio vertes, panaudojus 10 g/l ir 15 g/l koncentracijos hidrofobizatoriaus tirpalus, išbrinkio skirtumas sudaro 1,03 karto. Iš gautų rezultatų matyti, kad hidrofobizatoriaus priedas sumažina biokompozitinės plokštės storio išbrinkį. Galima teigti, kad optimali hidrofobizatoriaus tirpalo koncentracija kaip ir trumpalaikės vandens sugerties atveju, yra 10 g/l, kadangi intervale nuo 10 g/l iki 15 g/l storio išbrinkio pokytis labai mažas.

3.26 paveiksle pateikiama biokompozitinių plokščių mikrostruktūra, panaudojus hidrofobizuojančius priedus. Hidrofobiniais priedais neapdorotų biokompozitinių plokščių dalelių paviršius (3.26 a pav.) nėra padengtas jokia danga ar plėvele, kuri trukdytų patekti vandeniui ant spalų dalelių paviršiaus. Apdorojus

kanapių spalius, jų paviršius padengiamas hidrofovizatoriaus tirpalu, iš kurio terminio apdorojimo metu susiformuoja plėvelė (3.26 b pav.).



3.26 pav. Biokompozitinių plokščių mikrostruktūra: a) be hidrofovizatoriaus; b) su hidrofovizatoriumi

Fig. 3.26. Microstructure of biocomposite boards: a) without hydrophobizer; b) with hydrophobizer

Naudojant mažesnės koncentracijos hidrofovizuojančius tirpalus, nesuformuojama pakankamai vientisa plėvelė, dėl to vanduo patenka ant nepadengto dailelių paviršiaus ir jį drėkina. Didinant hidrofovizuojančio tirpalo koncentraciją, susiformuoja plėvelė, tolygiai padengianti spalių dailelių paviršių ir trukdanti vandeniui jį pasiekti, dėl to sumažėja biokompozitinės plokštės trumpalaikė vandens sugertis ir storio išbrinkis. Galima daryti prielaidą, kad naudojant hidrofovizuojančius priedus, terminio apdorojimo metu iš krakmolo susiformuojantys ryšiai taip pat įgauna hidrofovinę savybę. Nors vandeniui paveiktų biokompozitinių plokščių bandinių mechaninės savybės nebuvo nustatomos, tačiau vizualiai pastebimas didesnis kontaktinių zonų stabilumas.

3.11. Biokompozitinių plokščių degumo tyrimai

Augalinės kilmės medžiagos, o taip pat iš jų gaminami kompozitai, dėl juose esančio didelio kiekio celiuliozės yra degūs. Norint šio tipo medžiagas naudoti pastatų viduje, būtina, kad šie gaminiai tenkintų priešgaisrinius reikalavimus. Šiam tikslui naudojami antipirenai, mažinantys medžiagų degumą ir apsaugantys

nuo liepsnos plitimo. Naudojant fosforo-azoto neorganinės druskos pagrindu pagamintą Flovan CGN antipireną, iš jo buvo paruošti skirtingų koncentracijų tirpalai, kuriais buvo apdorojami kanapių spaljai. Tokiu būdu siekta gauti optimalų priedo kiekį, kuris pagerina biokompozitinės plokštės atsparumo ugniai savybes. Rezultatai, gauti atikus eksperimentinius biokompozitų degumo tyrimus, naudojant skirtingų koncentracijų antipireno tirpalus, pateikiami 3.7 lentelėje.

3.7 lentelė. Biokompozitinių plokščių eksperimentinių degumo tyrimų rezultatai, naudojant skirtingų koncentracijų antipireno tirpalus.

Table 3.7. Experimental tests results of biocomposite boards' flammability using different concentrations of flame retardant solutions

Antipireno tirpalo koncentracija, g/l	0	10	20	30	40	50
Degimas pašalinus liepsnos šaltinį	Taip	Taip	Taip	Taip	Taip	Ne
Liepsna pasiekia 150 mm	Taip	Taip	Taip	Ne (75 mm)	Ne (60 mm)	Ne (50 mm)
50 mm pasiekimo trukmė, s	40	57	73	–	–	–
Filtravimo popieriaus užsidegimas	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
Smilkimas	Taip	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne

Kontroliniu bandiniu buvo laikoma biokompozitinė plokštė, suformuota iš antipirenais neapdorotų smulkintų kanapių spalių užpildo, naudojant 10 % kukurūzų krakmolo rišiklio. Pagal gautus tyrimų rezultatus matyti, kad degumą mažinančiais priedais neapdorotas biokompozitinės plokštės bandinys, pašalinus 15 s veikiantį liepsnos šaltinį, dega ir 150 mm ribą liepsna pasiekia per 40 sekundžių. Pastebėta, kad ugnis bandiniu plinta visą laiką, o užgesinus liepsną bandinys smilksta apie 12 minučių. Naudojant 10 g/l ir 20 g/l koncentracijos antipirenų tirpalus, bandiniai taip pat dega patraukus liepsnos šaltinį, tačiau mažėja ugnies plitimo greitis, užgesinus liepsną smilkimas nepastebėtas. Naudojant 30 g/l ir 40 g/l koncentracijos antipireno tirpalus, liepsna 150 mm ribos jau nepasiekia. 15 sekundžių liepsnos šaltiniu veikiant šiuos bandinius, liepsna pasiekia atitinkamai 75 mm ir 60 mm ribą. Ugnies plitimas pašalinus liepsnos šaltinį beveik nepastebimas, o bandiniai degė atitinkamai 128 s ir 120 s, vėliau savaime užgęsta. Kuomet buvo panaudotas 50 g/l koncentracijos antipireno tirpalas, pašalinus liepsnos šaltinį nebuvo liepsnos plitimo ir bandinys nedegė, o liepsna pasiekė 50 mm ribą. Pastebėta, kad šis antipirenas stabdo šio tipo gaminių smilkimą.

Kitas naudotas degumą ir liepsnos plitimą mažinantis priedas buvo plėtriojo grafito milteliai Nord-Min 249. Naudojant skirtingus kiekius šio priedo, buvo suformuotos biokompozitinės plokštės degumo tyrimams, kurių rezultatai pateikiami 3.8 lentelėje.

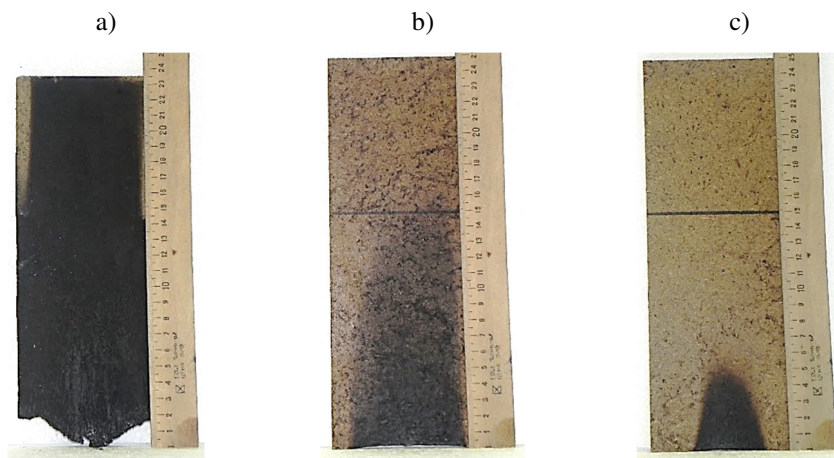
3.8 lentelė. Biokompozitinių plokščių eksperimentinių degumo tyrimų rezultatai, naudojant skirtingus kiekius plėtriojo grafito miltelių.

Table 3.8. Experimental tests results of biocomposite boards' flammability using different amounts of expandable graphite powder

Antipireno kiekis, %	0	10	20	30	40	50
Degimas pašalinus liepsnos šaltinį	Taip	Taip	Ne	Ne	Ne	Ne
Liepsna pasiekia 150 mm	Taip	Ne (55 mm)	Ne (35 mm)	Ne (30 mm)	Ne (25 mm)	Ne (25 mm)
150 mm pasiekimo trukmė, s	40	–	–	–	–	–
Filtravimo popieriaus užsidegimas	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
Smilkimas	Taip	Taip	Ne	Ne	Ne	Ne

Eksperimentiniai degumo tyrimų rezultatai rodo, kad panaudojus 10 % plėtriojo grafito miltelių, patraukus liepsnos šaltinį, liepsna plito, tačiau 150 mm ribos nepasiekė. Bandymo metu liepsna pasiekė 55 mm ribą per 60 s nuo bandymo pradžios, o po 138 sekundžių liepsna užgeso. Užgesus ugniai bandinys smilko apie 8 minutes. Panaudojus 20 % priedo kiekį, liepsna pasiekia 35 mm aukštį, o pašalinus liepsnos šaltinį bandinys nepalaiko degimo ir užgesta. Naudojant šį kiekį priedo užgesus liepsnai bandinys nesmilksta. Naudojant 30 %, 40 % ir 50 % priedo kiekius biokompozitinių plokščių bandiniai savaime nedega ir atitraukus liepsnos šaltinį užgesta bei nesmilksta, o liepsna atitinkamai pasiekia 30 mm, 25 mm ir 25 mm ribą.

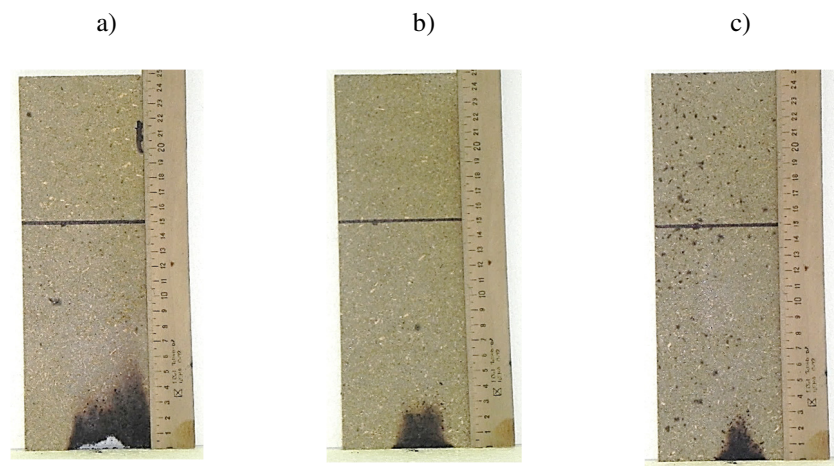
3.27 paveiksle pavaizduotas ugnies poveikis biokompozitinei plokštei, kai buvo naudoti skirtingų koncentracijų antipireno tirpalai. Bandinys neapsaugotas jokiais antipireniniais priedais (3.27 a pav.), paveiktas liepsna dega ir ugnis plinta per visą jo plotą. Panaudojus antipireno tirpalus, pastebimas liepsnos paveikto bandinio ploto mažėjimas (3.27 b ir c pav.). Panaudojus 50 g/l koncentracijos antipireno tirpalą, savaiminis degimas nevyksta, liepsna neplinta ir paveikia tik šiek tiek didesnę bandinio plotą, nei tiesiogiai paveikia liepsnos šaltinis.



3.27 pav. Bandinių vaizdas po reakcijos į ugnį bandymų, kai naudoto antipireno tirpalo koncentracija, g/l: a) 0; b) 20; c) 50

Fig. 3.27. The view of specimens after the flame impact when the concentration of used flame retardant, g/l: a) 0; b) 20; c) 50

3.28 paveiksle pavaizduotas ugnies poveikis biokompozitinei plokštei, kai buvo naudoti skirtingi kiekiai plėtriojo grafito miltelių.

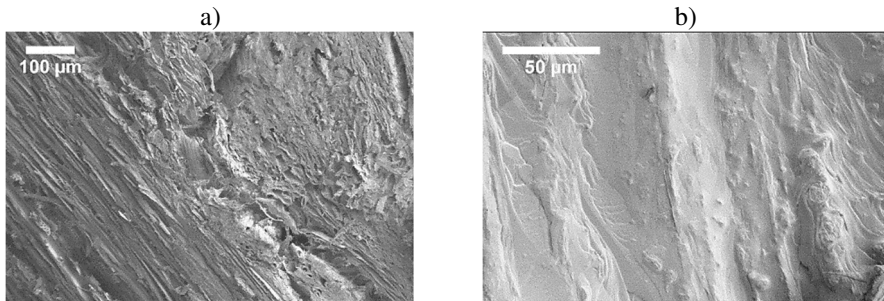


3.28 pav. Bandinių vaizdas po reakcijos į ugnį bandymų, kai naudoto antipireno kiekis, %: a) 10; b) 30; c) 50.

Fig. 3.28. The view of specimens after the flame impact when the amount of used flame retardant, %: a) 10; b) 30; c) 50

Jau mažas plėtriojo grafito priedo kiekis (3.28 a pav.) pastebimai sumažina liepsna paveiktą biokompozitinės plokštės bandinio plotą. Didinant priedo kiekį liepsna bandiniu neplinta ir apanglėja tik tiesioginio kontakto su liepsna zona, degimas visiškai nepalaikomas (3.28 b ir c pav.).

3.29 paveiksle pateikta biokompozitinių plokščių be ir su antipirenais mikrostruktūra. Nepadengtas antipirenais spalių dalelių paviršius (3.29 a pav.) yra neapsaugotas ir juo gali laisvai plisti ugnis. Kaip matoma, naudojant skystos fazės antipirenus, jie plona plėvele padengia kanapių spalių daleles (3.29 b pav.), taip suformuodami dangas, neleidžiančias plisti ugniai ir trukdančias spaliams palaikyti degimą. Siekiant kuo geriau apsaugoti medžiagą nuo ugnies poveikio, iš antipirenų susidaranti plėvelė turi tolygiai padengti visą dalelių plotą.

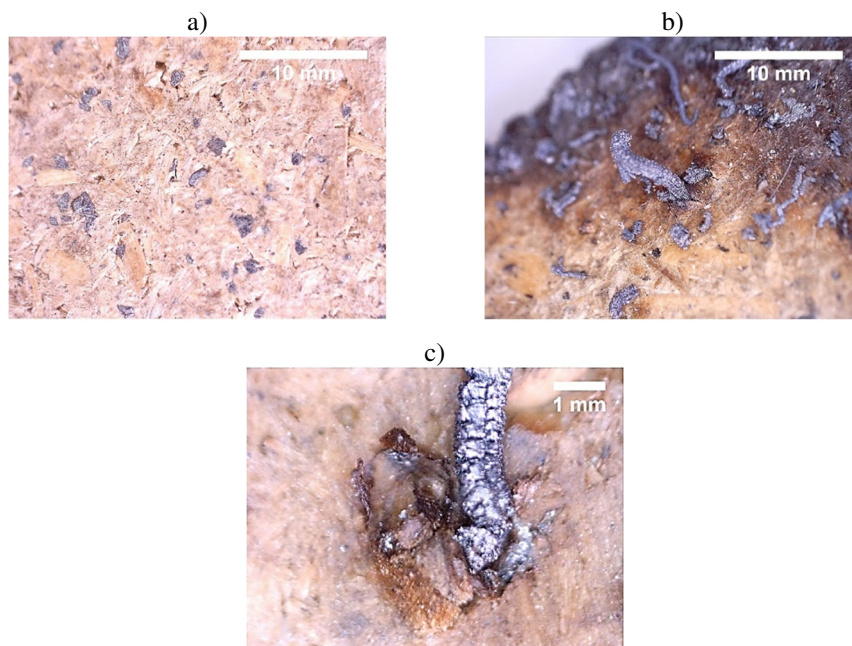


3.29 pav. Biokompozitinės plokštės mikrostruktūra: a) be skystos fazės antipireninio priedo; b) su skystos fazės antipireniniu priedu

Fig. 3.29. Microstructure of biocomposite board: a) without liquid-state flame retardant; b) with liquid-state flame retardant

Kuomet naudojami plėtriojo grafito milteliai, svarbu, kad jie tolygiai pasiskirstytų po visą gaminio tūrį. Dėl netolygaus antipireno pasiskirstymo gali atsirasti neapsaugotos zonos, kuriomis plinta ugnis. 3.30 paveiksle pateikta biokompozitinių plokščių bandinių su plėtriojo grafito priedu struktūra. Atlikus struktūros analizę matyti, kad grafito dalelės tolygiai pasiskirsčiusios bandinio paviršiuje (3.30 a pav.). Bandinį paveikus ugnimi, antipireno dalelės išsipučia (3.30 b ir c pav.), taip padidindamos savo tūrį, dėl to yra stabdomas liepsnos plitimas.

Analizuojant gautus tyrimų rezultatus matyti, kad naudojant antipireninius priedus šio tipo biokompozitinių plokščių gamyboje galima padidinti jų atsparumą ugnies poveikiui. Fosforo-azoto neorganinės druskos pagrindu pagaminto antipireno poveikis ugnies plitimo mažinimui pastebimas, naudojami nuo 30 g/l koncentracijos antipirenų tirpalai. Didinant antipireninių tirpalų koncentraciją pastebimas trumpesnis biokompozitinės plokštės bandinio savaiminis degimas ir mažesnis liepsnos plitimas bandinio paviršiumi.



3.30 pav. Biokompozitinės plokštės struktūra: a) grafito dalelių pasiskirstymas; b) grafito dalelių išsipūtimas, paveikus liepsna; c) išsipūtusi grafito dalelė

Fig. 3.30. Structure of biocomposite board: a) distribution of expandable graphite particles; b) swelling of expandable graphite after the flame impact; c) expanded graphite particle

Naudojant plėtriojo grafito miltelius, liepsnos plitimo mažėjimas pastebimas naudojant 20 % šio priedo, kuomet bandinys nedega pašalinus liepsnos šaltinį, o liepsna nebepasiekia 150 mm ribos. Didinant priedo kiekį degimas nevyksta, tik pastebimas nežymus liepsnos plitimo sumažėjimas.

3.12. Pasirinktos galutinės sudėties biokompozitinių plokščių fizikinių ir mechaninių savybių apžvalga

Atlikus biokompozitinių plokščių, suformuotų iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo ir skirtingo kiekio kukurūzų krakmolo rišiklio, panaudojus savybes gerinančius priedus, buvo pasirinkta galutinė sudėtis. Biokompozitinei plokštei formuoti buvo pasirinkta smulkintų kanapių spalių užpildas ir 10 % kukurūzų krakmolo rišamosios medžiagos, o savybių gerinimui panaudotas 10 g/l koncentracijos hidrofobizatoriaus tirpalas ir 20 % plėtriojo grafito priedas. 3.9 lentelėje

pateikiami biokompozitinių plokščių be ir su priedais fizikinių-mechaninių savybių tyrimų rezultatai. Tyrimų tikslas buvo nustatyti naudotų priedų kompleksinį poveikį biokompozitinių plokščių savybėms.

3.9 lentelė. Galutinės sudėties biokompozitinių plokščių fizikinės-mechaninės savybės
Table 3.9. Physical-mechanical properties of the final biocomposite boards' composition

Savybės	Biokompozitinė plokštė iš smulkintų spalių su 10 % rišiklio	
	Be priedų	Galutinė sudėtis
	Vidutinės vertės	
Tankis ρ , kg/m ³	~400	~400
Šilumos laidumo koeficientas $\lambda_{10^\circ\text{C}}$, W/(m·K)	0,0665	0,0662
Gniuždymo įtempis $\sigma_{10\%}$, MPa	2,96	3,06
Lenkimo stipris σ_b , MPa	6,31	6,42
Tempimo stipris σ_t , MPa	0,451	0,443
	Tik su hidrofbizatoriumi (10 g/l)	Galutinė sudėtis
Trumpalaikė vandens sugertis W_p , kg/m ²	1,74	1,71
Storio išbrinkis G , %	5,91	5,94
	Tik su antipirenu (20 %)	Galutinė sudėtis
Liepsnos plitimo aukštis, mm	35	34

Pagal gautus rezultatus matoma, kad biokompozitinės plokštės gamybai kartu panaudojus hidrobobizatorių ir antipireną, fizikinės-mechaninės savybės vidutiškai pakito ~1,6 %. Galima teigti, kad kompleksinis priedų panaudojimas neturi reikšmingos įtakos biokompozitinės plokštės savybių pokyčiui.

Siekiant įvertinti gautų biokompozitinių plokščių panaudojimo galimybes statybų sektoriuje kaip alternatyvą šiuo metu rinkoje esantiems panašios paskirties produktams (cementinės drožlių plokštės (CDP), medžio drožlių plokštės (MDP), orientuotų skiedrų plokštės (OSB)), 3.10 lentelėje pateikiamas gaminių savybių palyginimas.

Palyginimas su panašiomis medžiagomis rodo, kad gautos biokompozitinės plokštės pasižymi mažesniu tankiu, žymiai geresnėmis šilumą izoliuojančiomis savybėmis, panašiomis ar geresnėmis tempimo stiprio ir storio išbrinkio charakteristikomis, tačiau mažesniu lenkimo stipriu. Palyginus gaminių savybes galima

teigti, kad sukurtas biokompozitines plokštes galima naudoti kaip alternatyvą CDP, MDP, OSB plokštėms.

3.10 lentelė. Skirtingų gaminių savybių palyginimas

Table 3.10. Comparison of different products' properties

Savybės	Gaminys			
	Biokompozitinė plokštė	CDP (Woodworking Journal 2010)	MDP (Woodworking Journal 2010)	OSB (Woodworking Journal 2010)
Tankis, kg/m ³	~400	1100–1400	550–820	610–670
Šilumos laidumo koeficientas $\lambda_{10^\circ C}$, W/(m·K)	0,0662	0,26	–	0,13
Gniuždymo įtempis $\sigma_{10\%}$, MPa	3,06	–	–	–
Lenkimo stipris σ_b , MPa	6,42	7–12	7–15	9–30
Tempimo stipris σ_t , MPa	0,443	0,35–0,4	0,14–0,35	0,4–0,5
Trumpalaikė vandens sugertis W_p , kg/m ²	1,71	–	–	–
Storio išbrinkis G , %	5,94	≤2	≤30	≤15
Liepsnos plitimo aukštis, mm	34	–	–	–

Vienas svarbiausių biokompozitinių plokščių privalumų – kad jos gamina-
mos iš atsinaujinančių išteklių, nenaudojant kitiems produktams būdingų rišiklių
(cemento, karbamidinių ar fenolioformaldehido dervų). Dėl šio aspekto biokom-
pozitinės plokštės yra tinkamas gaminyss ekologiškai statybai.

3.13. Trečiojo skyriaus išvados

1. Kanapių spalių tankis, šilumos laidumas ir vandens sugertis glaudžiai su-
sijusi su dalelių dydžiu ir akyta mikrostruktūra. Nustatyta, kad kintant
apkrovos lygiui nuo 50 Pa iki 2000 Pa, skirtingų frakcijų spalių tankis
svyruoja: 5/10 mm, 10/20 mm ir 2,5/20 mm – nuo 81 kg/m³ iki 95 kg/m³;
2,5/5 mm – 94 kg/m³ iki 105 kg/m³, 0/20 mm – nuo 89 kg/m³ iki
101 kg/m³, smulkintų – nuo 96 kg/m³ iki 128 kg/m³. Skirtingų frakcijų

kanapių spalių šilumos laidumo koeficiento tyrimai parodė, kad mažiau-
siau šilumos laidumo koeficientu, kurio vertė siekia $0,0505 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, pa-
sižymi smulkinti kanapių spaliai. Didžiausias šilumos laidumo koeficien-
tas, kurio vidutinė vertė $0,0616 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, būdingas 10/20 mm frakcijos
spaliams. Tarp smulkesnių dalelių susiformuoja mažesni tarpeliai, per ku-
riuos vyksta lėtesni šilumos mainai oru.

2. Kanapių spaliai pasižymi didele ir greita vandens sugertimi. Per 15 se-
kundžių spalių dalelės sugeria iki 226 % vandens pagal masę, o po 24 va-
landų mirkymo – iki 400 % vandens pagal masę. Spalių vandens sugertį
lemia porėta mikrostruktūra ir didelis pačios medžiagos hidrofiliškumas.
3. Biokompozitinių plokščių iš nesmulkintų kanapių spalių užpildo tankiui
kintant nuo $319 \text{ kg}/\text{m}^3$ iki $360 \text{ kg}/\text{m}^3$, šilumos laidumo koeficiento vertės
kito nuo $0,0603 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ iki $0,0635 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Tankiui padidėjus nuo
 $360 \text{ kg}/\text{m}^3$ iki $408 \text{ kg}/\text{m}^3$, šilumos laidumo koeficiento vertė kito nuo
 $0,0635 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ iki $0,0599 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Biokompozitinių plokščių iš smul-
kintų kanapių spalių užpildo tankiui kintant nuo $341 \text{ kg}/\text{m}^3$ iki $374 \text{ kg}/\text{m}^3$,
šilumos laidumo koeficientas kinta nuo $0,0663 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ iki
 $0,0664 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Tankiui padidėjus iki $419 \text{ kg}/\text{m}^3$, šilumos laidumo koe-
ficientas sumažėja iki $0,0651 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Šilumos laidumo pokyčiai paaiš-
kinami tuo, kad didėjant medžiagos tankiui iki $360 \text{ kg}/\text{m}^3$ didėja šilumos
laidumas kietuoju medžiagos karkasu, o laidumas oru kinta mažai arba
išlieka pastovus. Tankiui didėjant nuo $360 \text{ kg}/\text{m}^3$ šilumos laidumas kie-
tuuoju karkasu mažai kinta arba išlieka pastovus, o šilumos perdavimas oru
mažėja dėl mažėjančių oro tarpų, dėl ko lėtėja dujų molekulių judėjimas.
4. Biokompozitinės plokštės, suformuotos iš smulkintų kanapių spalių už-
pildo, pasižymi geresnėmis stipruminėmis savybėmis, lyginant su sufor-
muotomis iš nesmulkintų spalių užpildo. Tarp smulkintų kanapių spalių
susidaro didesnis kiekis kontaktinių zonų, dėl to biokompozitinės plokš-
tės, suformuotos iš smulkintų kanapių spalių užpildo ir 10 % kukurūzų
krakmolo rišiklio, pasižymi gniuždymo įtempiais, siekiančiais 2,96 MPa,
lenkimo stipriais, siekiančiais 6,31 MPa ir tempimo stipriais, siekiančiais
0,451 MPa.
5. Rišiklio kiekiui padidėjus nuo 0 iki 10 %, biokompozitinių plokščių iš
smulkintų kanapių spalių užpildo šilumos laidumo koeficientas kinta nuo
 $0,0662 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ iki $0,0665 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, gniuždymo įtempis kinta nuo
2,56 MPa iki 2,96 MPa, lenkimo stipris kinta nuo 2,02 MPa iki 6,31 MPa,
tempimo stipris – nuo 0,252 MPa iki 0,451 MPa, storio išbrinkis kinta
nuo 9,15 % iki 8,92 %, vandens sugertis – nuo 5,40 kg/m^2 iki 4,96 kg/m^2 .
Rišiklio kiekį padidinus iki 50 %, šilumos laidumas kinta iki

0,0654 W/(m·K), gniuždymo įtempis – iki 3,31 MPa, lenkimo stipris – iki 6,73 MPa, tempimo stipris – iki 0,425 MPa, storio išbrinkis – iki 13,5 %, trumpalaikė vandens sugertis – iki 4,74 kg/m².

6. Biokompozitinių plokščių iš smulkintų kanapių spalių užpildo vidutinė išbrinkio vertė sudaro 10,7 %, trumpalaikė vandens sugertis – 4,92 kg/m², o suformuotų iš nesmulkintų kanapių spalių užpildo storio išbrinkio vidutinė vertė sudaro 27,8 %, trumpalaikė vandens sugertis – 5,72 kg/m².
7. Mikrostruktūros analizė rodo, kad iš hidrofobizatoriaus susiformuoja plėvelė, trukdanti vandeniui patekti ant spalių dalelių paviršiaus ir jį drėkinti. Panaudojus nuo 0 iki 15 g/l koncentracijos hidrofobizatoriaus tirpalus, biokompozitinių plokščių trumpalaikė vandens sugertis sumažinama nuo 4,92 kg/m² iki 1,54 kg/m² (sumažėjimas sudaro 3,2 karto), storio išbrinkis sumažinamas nuo 8,92 % iki 5,84 % (sumažėjimas sudaro 1,53 karto).
8. Panaudojus 30 g/l koncentracijos fosforo-azoto neorganinės druskos pagrindu pagaminto antipireno tirpalą sumažinamas biokompozitinės plokštės degumas ir liepsnos plitimo plotas bandinio paviršiumi. Geresniu liepsną slopinančiu poveikiu pasižymi plėtriojo grafito milteliai. Ugnimi paveikti grafito milteliai išsiplečia, padidindami savo tūrį kelis kartus, taip stabdydami ugnies plitimą bandinyje. Panaudojus 20 % šio priedo, liepsna bandinio paviršiumi plinta iki 35 mm ribos, o patraukus priverstinės liepsnos šaltinį bandinys nepalaiko degimo ir nesmilksta.

Bendrosios išvados

1. Kanapių spaliai pasižymi porėta mikrostruktūra, o tarp jų dalelių, priklauso nuo jų dydžio, susiformuoja tuštumos, kurios lemia fizikines spalių savybes:
 - šilumos laidumo koeficientas kinta nuo $0,0505 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, naudojant smulkintus spalius ($<5,6 \text{ mm}$), iki $0,0616 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, naudojant $10/20 \text{ mm}$ spalių frakciją. Smulkesnė frakcija leidžia gauti mažesnius tarpus tarp dalelių ir lemia mažesnį šilumos laidumą.
 - visų frakcijų kanapių spalių vidutinė vandens sugertis siekia 400% pagal masę. Dalelių dydis didelės įtakos vandens sugerčiai neturi, ją lemia pačios medžiagos hidrofiliškumas.
2. Fizikinių ir mechaninių savybių atžvilgiu biokompozitines plokštes tikslinga gaminti iš smulkintų kanapių spalių užpildo, 10% kukurūzų krakmolo rišiklio, naudojant terminį apdorojimą. Tarp smulkintų kanapių spalių susidaro didesnis kiekis kontaktinių zonų, o terminio apdorojimo metu 160°C temperatūroje tarp krakmolo ir užpildo dalelių susidaro ryšiai, suformuojantys struktūrą, lemiančią geresnes fizikines ir mechanines savybes, lyginant su biokompozitinėmis plokštėmis iš nesmulkintų kanapių spalių.
3. Biokompozitinės plokštės iš smulkintų kanapių spalių užpildo su skirtingu kukurūzų krakmolo kiekiu pasižymi didžiausiomis stipruminėmis

savybėmis. Didinant rišiklio kiekį nuo 0 iki 50 %, biokompozitinių plokščių iš skirtingų frakcijų kanapių spalių užpildo, stipruminiai rodikliai didėja. Terminio apdorojimo metu iš krakmolo susiformuoja ryšiai, sustiprinantys kontaktines zonas tarp užpildo dalelių. Didžiausias stipruminių savybių padidėjimas pastebimas įvedus 10 % kukurūzų krakmolo rišiklio kiekio: gniuždymo įtempis, esant 10 % santykinei deformacijai, padidėja 1,29 karto, lenkimo stipris – 3,5 karto, tempimo stipris – 4,2 karto. Mažesnis kiekis krakmolo lemia stabilesnių ryšių tarp kanapių spalių susidarymą, kuriuose vyksta mažesni krakmolo rišiklio susitraukimai kietinimo metu. Įvedus 50 % rišiklio, vizualiai pastebimi iš kukurūzų krakmolo susiformavusių ryšių įtrūkimai, dėl to mažėja jų stiprumas.

4. Nustatyta, kad optimali 10 g/l hidrofobizatoriaus tirpalo koncentracija sumažina biokompozitinės plokštės trumpalaikę vandens sugertį iki $1,74 \text{ kg/m}^2$ (sumažėjimas sudaro 2,83 karto), o storio išbrinkį – iki 5,91 % (sumažėjimas sudaro 1,51 karto). Tiek technologiniu, tiek ekonominiu atžvilgiu biokompozitinės plokštės degumo sumažinimui tikslinga naudoti 20 % išplėstinio grafito priedą, kuris paveiktas liepsnos išsiplečia ir stabdo jos plitimą bandinio paviršiumi.
5. Naudojant smulkintų kanapių spalių užpildą, kukurūzų krakmolo rišiklį (10 % nuo užpildo masės), 10 g/l koncentracijos hidrofobizatoriaus tirpalą ir plėtriojo grafito priedą (20 % nuo rišiklio masės), sukurta biokompozitinė plokštė, pasižyminti šiomis savybėmis: tankis $\sim 400 \text{ kg/m}^3$, šilumos laidumo koeficientas $\sim 0,0662 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, gniuždymo įtempis $\sim 3,06 \text{ MPa}$, lenkimo stipris $\sim 6,42 \text{ MPa}$, tempimo stipris $\sim 0,443 \text{ MPa}$, vandens sugertis $\sim 1,71 \text{ kg/m}^2$, storio išbrinkis $\sim 5,94 \%$, plokštė nepalaiko degimo ir nesmilksta.

Literatūra ir šaltiniai

Ahn, W. Y. 1981. The effect of calcium chloride and D – Glucoses on surface hydration of Portland cement paste and morphological changes of hydrates, *The journal of the national academy of sciences* 20: 209–225.

Akin, D. E. 2010. Chemistry of Plant Fibres, in: Müssig, J. *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*. A John Wiley and Sons, Chippenham. 13–22 p.

Allin, S. 2005. *Building with Hemp*. Seed Press, Kenmare. 192 p.

Almgren, K. M.; Gamstedt, E. K.; Varna, J. 2010. Contribution of wood fiber hygroexpansion to moisture induced thickness swelling of composite plates, *Polymer Composites* 31: 762–771.

Almusawi, A.; Lachat, R.; Atcholi, K. E.; Gomes, S. 2016. Proposal of manufacturing and characterization test of binderless hemp shive composite, *International Biodeterioration & Biodegradation* 115: 302–307.

Amaducci, S.; Gusovius, H. J. 2010. Hemp – Cultivation, Extraction and Processing, in: Müssig, J. *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*. A John Wiley and Sons, Chippenham. 109–134 p.

Arnaud, L.; Cerezo, V. *Qualification physique des matériaux de construction à base de chanvre – Rapport final – Programme de juin 1998 à août 2001*. CNRS, France. 96 p.

Arnaud, L.; Cerezo, V.; Samri, D. 2006. Global approach for the design of building material containing lime and vegetable particles, in: *The 6th International Symposium on Cement and Concrete*, 1261–1265.

Arnaud, L.; Gourlay, E. 2012. Experimental study of parameters influencing mechanical properties of hemp concretes, *Construction and Building Materials* 28: 50–56.

Ashok, A.; Abhijith, R.; Rejeesh, C. R. 2018. Material characterization of starch derived bio degradable plastics and its mechanical property estimation, *Materials Today: Proceedings* 5(1): 2163–2170.

Assarar, M.; Scida, D.; Mahi, A. E.; Poilâne, C.; Ayad, R. 2011. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax – fibres and glass – fibres, *Materials and Design* 32: 788–795.

Atkinson, P. A.; Haines, P. J.; Skinner, G. A. 2000. Inorganic tin compounds as flame retardants and smoke suppressants for polyester thermosets, *Thermochim Acta* 360(1): Pages 29–40.

Atkinson, P. A.; Haines, P. J.; Skinner, G. A. 2001. The mechanism of action of tin compounds as flame retardants and smoke suppressants for polyester thermosets, *Polymer Degradation and Stability* 71(3): 351–360.

Averous, L. 2004. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 44(3): 231–274.

Averous, L.; Boquillon, N. 2004. Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviors, *Carbohydrate Polymer* 56: 111–122.

Bai, G.; Guo, C.; Li, L. 2014. Synergistic effect of intumescent flame retardant and expandable graphite on mechanical and flame – retardant properties of wood flour – polypropylene composites, *Construction and Building Materials* 50: 148–153.

Balčiūnas, G. 2015. Statybinių kompozitų su pluoštinių kanapių spaliais tyrimai, *Daktaro disertacija*. Technika, Vilnius. 117 p.

Balčiūnas, G.; Pundienė, I.; Lukošienė, L. L.; Vėjelis, S.; Korjakins, A. 2015. Impact of hemp shives aggregate mineralization on physical – mechanical properties and structure of composite with cementitious binding material, *Industrial Crops and Products* 77: 724–734.

Balčiūnas, G.; Vėjelis, S. 2012. Kanapių spalių fizikinių savybių tyrimai, *15-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminė konferencija Proceedings of the 15th Conference for Junior Researchers „Science – Future of Lithuania“*, Vilnius. 5 p.

Balčiūnas, G.; Vėjelis, S.; Vaitkus, S.; Kairytė, A. 2013. Physical Properties and Structure of Composite Made by Using Hemp Hurds and Different Binding Materials, *Procedia Engineering* 57: 159–166.

Balčiūnas, G.; Žvironaitė, J.; Vėjelis, S.; Jagniatinskis, A.; Gaidučis, S. 2016. Ecological, thermal and acoustical insulating composite from hemp shives and spropel binder, *Industrial Crops and Products* 91: 286–294.

Bax, B.; Mussig, J. 2008. Impact and tensiles properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites, *Composites Science and Technology* 68: 1601–1607.

Bednarek, Z.; Wietecka, A. K. 2007. Analysis of the fire – protection impregnation influence on wood strength, *Journal of Civil Engineering and Management* 13(2): 79–85.

Benfratello, S.; Capitano, C.; Peri, G.; Rizzo, G.; Scaccianoce, G.; Sorrentino, G. 2013. Thermal and structural properties of a hemp – lime biocomposite, *Construction and Building Materials* 48: 745–754.

Bertaud, F.; Lingua, S. T.; Pizzi, A.; Navarrete, P.; Conil, M. P. 2012. Development of Green Adhesives for Fiberboard Manufacturing, Using Tannins and Lignin from Pulp Mill Residues, *Cellulose Chemistry and Technology* 46 (7–8): 449–455.

Bilba, K.; Arsene, M. A.; Ouensang, A. 2003. Sugar cane bagasse fibre reinforced cement composites. Part I. Influence of the botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite, *Cement and Concrete Composites* 25: 91–102.

Biliaderis, C. G. 2009. Structural Transitions and Related Physical Properties of Starch, in: *BeMiller, J.; Whistler, R. Starch chemistry and technology*. Academic Press, Indiana. 293–372 p.

Bjerre A. B., Schmidt A. S. 1997. *Development of chemical and biological processes for production of bioethanol: Optimization of the wet oxidation process and characterization of products*. Risoe, Roskilde, Denmark. 41 p.

Blackburn, R. S. 2005. *Biodegradable and sustainable fibres*, Woodhead Publishing, Cambridge, England. 464 p.

Bouajila, J.; Limare, A.; Joly, C.; Dole, P. 2005. Lignin Plasticization to Improve Binderless Fiberboard Mechanical Properties, *Polymer Engineering and Science* 45:809–816.

Bourdot, A.; Moussa, T.; Gacoin, A.; Maalouf, C.; Vazquez, P.; Schneider, C. T.; Bliard, C.; Merabtine, A.; Lachi, M.; Douzane, O.; Karaky, H.; Polidori, G. 2017. Characterization of an agro – material for building envelope: influence of hemp/starch ratio and hemp shive size on physical, mechanical, and hygrothermal properties, *Energy and Buildings* 153: 501–512.

Boutin, M. P.; Flamin, C.; Quinton, S.; Gosse, G.; Inra, L. 2005. *Étude des caractéristiques environnementales du chanvre par l'analyse de son cycle de vie*. Ministère de l'Agriculture et de la Pêche. 102 p.

Brazdauskas, P.; Tupčiauskas, R.; Andzs, M.; Rizhikovs, J.; Puke, M.; Paze, A.; Meile, K.; Vedernikovs, N. 2015. Preliminary study of the biorefinery concept to obtain furfural and binder – less panels from hemp (*Cannabis Sativa* L.) shives, *Energy Procedia* 72: 34–41.

Brenci, L. M.; Cismaru, I.; Fotin, A.; Zeleniuc, O. 2014. The Influence of Ecological Materials Embedded into Composites upon the Thermal Insulating Capacity, *Pro Ligno* 10(4): 63–68.

Brencis, R.; Andzs, M.; Tupčiauskas, R.; Brazdauskas, P.; Rizhikovs, J.; Puke, M.; Paze, A.; Meile, K.; Nikolajs Vedernikovs, N. 2015. Acoustic Properties of Binderless Panel Made from Pretreated Hemp (*Cannabis Sativa* L.) Shives, *Conference: International*

Scientific Conference and Proceedings "CIVIL ENGINEERING 15" – dedicated to the 40th anniversary of civil engineering education in Latvia University of Agriculture 5: 64–70.

Browning, B. L. 1963. *The chemistry of wood*. Wiley, New York. 689 p.

Bruijn P. B.; Jeppsson, K. H.; Sandin, K.; Nilsson, C. 2009. Mechanical properties of lime – hemp concrete containing shives and fibres, *Biosystems Engineering* 103(4): 474–479.

Capozzi, R.; Picotti, V. 2003. Pliocene sequence stratigraphy, climatic trends and sapropel formation in the Northern Apennines (Italy), *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecology* 190: 349–371.

Carvalho, A. J. 2008. Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials, in: *Belgacem, M. N.; Gandini, A. Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier, Oxford. 321–342 p.

Chai, M. W.; Bickerton, S.; Bhattacharyya, D.; Das, R. 2012. Influence of natural fibre reinforcements on the flammability of bio – derived composite materials, *Composites: Part B* 43: 2867–2874.

Chandra, R.; Rustgi, R. 1998. Biodegradable polymers, *Progress in Polymer Science* 23(7): 1273–1335.

Chou, C. S.; Lin, S. H.; Wang, C. I. 2009. Preparation and characterization of the intumescent fire retardant coating with a new flame retardant, *Advanced Powder Technology* 20: 169–76.

Cigasova J.; Stevulova N.; Schwarzova I.; Junak J. 2014. Innovative use of biomass based on technical hemp in building industry, *Chemical Engineering Transactions* 37: 685–690.

Cigasova, J.; Stevulova, N.; Junak, J. 2013. Influence of binder nature on properties of lightweight composites based on hemp hurds, *International Journal of Modern Manufacturing Technologies* 2: 27–31.

Collet F. 2004. *Caractérisation hydrique et thermique de matériaux de Génie Civil q faibles impacts environnementaux*. Disertacija, Prancūzija. 220 p

Curvelo, A. A. S.; Carvalho, A. J. F.; Agnelli, J. A. M. 2001. Thermoplastic starch – cellulosic fibers composites: preliminary results, *Carbohydrate Polymers* 45: 183–188.

Dam, J. E. G.; Oever, M. J. A.; Keijsers, E. R. P. 2004. Production process for high density high performance binderless boards from whole coconut husk, *Industrial Crops and Products* 20: 97–101.

Declerck, S.; Amelynck, S.; Koether, H. 2008. Bast fiber processing by Van Dommele Engineering, in *2008 International Conference on Flax and Other Bast Plants*. Saskatoon, Canada, 21–24 July 2008.

Drach, V.; Kloß, K. D.; Hensel, K. H. 1999. Ultraschallbehandlung von Pflanzenfasern – Herstellung und Einsatz, in *Proceedings of 2nd International Wood and Natural Fibre Compositesymposium*, Kassel, Germany, 1999.

Eires, R.; Nunes, J. P.; Figueiro, R.; Jalali, S.; Camões, A. 2006. *New ecofriendly hybrid composite materials for civil construction*, 12th European conference on Composite Materials, 29 August – 1 September 2006, Biarritz, France.

Evrard, A. 2003. *Bétons de Chanvre – Synthèse des propriétés physiques*. Association Construire en Chanvre, France. 100 p.

Evrard, A.; Herde, A.; Minet, J. 2006. Dynamical interactions between heat and mass flows in Lime – Hemp Concrete, *3rd International Building Physics Conference*, 27–31 August 2006, Montreal. Taylor & Francis Group, London. 69–76 p.

Faruk, O.; Bledzki, A. K.; Fink, H. S.; Sain, M. 2012. Biocomposites reinforced with natural fibres: 2000–2012, *Progress in Polymer Science* 37: 1552–1596.

Frybort, S.; Mauritz, R.; Teischinger, A.; Muller, U. 2008. Cement bonded composites – A mechanical review, *BioResources*. 3(2): 602–626.

Gherghișan, M. A.; Cismaru, I. 2013. Preliminary research concerning optimal percentage of hemp hurds for lignin panels and filler materials in buildings, *Pro Ligno* 9(1): 61–70.

Gherghișan, M. A.; Cismaru, I. 2013. Research Concerning the Influence of Matrix in Hemp Hurds Composites on Thermal Conductivity, *Pro Ligno* 9(3): 26–33.

Gnip, I.; Vaitkus, S.; Vėjelis, S.; Keršulis, V. 2014. Polistireninis putplastis: fizikinių ir mechaninių savybių įvertinimas, *Monografija*. Technika, Vilnius, 180 p.

Gourlay, E.; Glé, P.; Marceau, S.; Foy, C.; Moscardelli, S. 2017. Effect of water content on the acoustical and thermal properties of hemp concretes, *Construction and Building Materials* 139: 513–523.

Grexa, O.; Poutch, F.; Manikova, D.; Martvonova, H.; Bartekova, A. 2003. Intumescence in fire retardancy of lignocellulosic panels, *Polymer Degradation and Stability* 82: 373–377.

Gruzdevienė, E. 2011. *Tetrahidrankanabinolio dinamikos tyrimai sėjamosios kanapės pluoštinių veislių augaluose ontogenezės eigoje Lietuvos sąlygomis*. Galutinė ataskaita, Uplytė. 5p

Halvarsson, S.; Edlund, H.; Norgren, M. 2009. Manufacture of non – resin wheat straw fibreboards, *Industrial Crops and Products* 29: 437–445.

Ingrao, C.; Giudice, A. L.; Bacenetti, J.; Tricase, C.; Dotelli, G.; Fiala, M.; Siracusa, V.; Mbohwa, C. 2015. Energy and environmental assessment of industrial hemp for building applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51: 29–42.

Jankauskienė, Z.; Gruzdevienė, E.; Endriukaitis, A. 2007. *Sėjamųjų kanapių auginimo technologija*. Arx – Baltica, Kaunas. 27 p.

Kalia, S.; Kaith, B. S.; Kaur, I. 2009. Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites – A Review, *Polymer Engineering and Science* 49: 1253–1272.

Kessler, R. W.; Becker, U.; Kohler, R.; Goth, B. 1998. Steam explosion of flax – a superior technique for upgrading fibre value, *Biomass and Bioenergy* 14: 237–249.

- Kirilovs, E.; Kukle, S.; Beļakova, D.; Borodinecs, A.; Ruciņš, A.; Stramkale, V. 2015. Thermal Conductivity of Hemp Based Boards, *Proceedings of the 10th International Scientific and Practical Conference* 1: 61–66.
- Korjenic, A.; Petranek, V.; Zach, J.; Hroudova, J. 2011. Development and performance evaluation of natural thermal – insulation materials composed of renewable resources, *Energy and Buildings* 43: 2518–2523.
- Korjenic, A.; Zach, J.; Hroudová, J. 2016. The use of insulating materials based on natural fibers in combination with plant facades in building constructions, *Energy and Buildings* 116: 45–58.
- Kozłowski, R.; Mieleniak, B.; Przepiera, A. 1997. Particleboards and insulating board on base hemp shives and hemp straw, in: *Sharma, H. S.; Sumere, C. F. The Biology and Processing of Flax*. M Publications, Belfast. 92–100.
- Kozłowski, R.; Władyka, M. 2001. Natural polymers, wood and lignocellulosic materials, in: *Fire retardant materials*. Woodhead Publishing, Cambridge, England. 293–317 p.
- Krejci, Z.; Honak, M.; Santavy, F. 1958. Constitution of the canabidiol acid and of an acid of the M. P. 133 °C isolated from Cannabis sativa L., *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis Facultatis Medicae* 13: 155–157
- Lackey E.; Vaughan J. G.; Inamdar K.; Hancock B. 2007. Statistical Characterization of Pultruded Composites with Natural Fiber Reinforcements – Part A: Fabrication, *Journal of Natural Fibers* 4(4): 73–87.
- Lakin, G. 1990. Biometry, *High school*, Moscow, 352 p.
- Lazko, J.; Landercy, N.; Laoutid, F.; Dangreau, L.; Huguet, M. H.; Talon, O. 2013. Flame retardant treatments of insulating agro – materials from flax short fibres, *Polymer Degradation and Stability* 98: 1043–1051.
- Le, A. T.; Gacoin, A.; Li, A.; Mai, T. H.; Wakil, N. 2015. Influence of various starch / hemp mixtures on mechanical and acoustical behavior of starch – hemp composite materials, *Composites Part B* 75: 201–211.
- Lee, J. H.; Kima, J.; Kim, S.; Kim, T. J. 2012. Characteristics of Particleboards Using Tannin Resin as Novel Environment – Friendly Adhesion System, *Indoor and Built Environment* 22: 61–67.
- León, J. C. E.; Chimenos, J. M.; Isábal, C.; Monton, J.; Formosa J.; Haurie, L. 2016. Epso-mite as flame retardant treatment for wood: Preliminary study, *Construction and Building Materials* 126: 936–942.
- Leupin, M. 1998. Enzymatic degumming through alkalophilic microorganisms – a new approach for bast fibre processing, *Hemp, Flax and Other Bast Fibrous Plants: Production, Technology and Ecology Symposium*, 119–120.
- Levan, S. L. 1984. Chemistry of fire retardancy, *Advances in Chemistry* 207: 531–574.
- Li, Z.; Wang, L.; Wang, X. 2004. Compressive and flexural properties of hemp fiber reinforced concrete, *Fibers and Polymers* 5(3): 187–197.

Liebscher, U. 1983. Faserstoffe, Begriffe, Eigenschaften, Bezeichnungen, *Technische Textilien* 26(1): 1–44.

Lopez, J. P.; Vilaseca, F.; Barbera, L.; Bayer, R. J.; Pelach, M. A.; Mutje, P. 2012. Processing and properties of biodegradable composites based on Mater – Bi and hemp core fibres, *Resources, Conservation and Recycling* 59: 38–42.

LST EN 12667: 2002. Šiluminės statybinių medžiagų ir gaminių savybės. Šiluminės varžos nustatymas apsaugotos karštosios plokštės ir šilumos srauto matuoklio metodais. Didelės ir vidutinės varžos gaminiai. Vilnius, 2002. 54 p.

LST EN 1609: 2013. Statybiniai termoizoliaciniai gaminiai. Trumpalaikės vandens sugerties iš dalies panardinus jame nustatymas. Vilnius, 2013. 10 p.

LST EN 310: 1999. Medienos skydai. Tamprumo modulio lenkiant ir stiprio lenkiant nustatymas. Vilnius, 1999. 8 p.

LST EN 317: 1999. Smulkinių ir plaušų plokštės. Plokštės storio išbrinkio po mirkymo vandenyje nustatymas. Vilnius, 1999. 5 p.

LST EN 319: 1999. Smulkinių ir plaušų plokštės. Stiprio tempiant statmenai plokštės plokštumai nustatymas. Vilnius, 1999. 7 p.

LST EN 826: 2013. Statybiniai termoizoliaciniai gaminiai. Elgsenos gniuždant nustatymas. Vilnius, 2013. 13 p.

LST EN ISO 11925–2:2010. Reakcijos į ugnį bandymai. Gaminių užsidegamumas tiesiogiai veikiant liepsna. 2 dalis. Bandymas pavieniu liepsnos šaltiniu. Vilnius, 2010. 30 p.

Lu, X.; Clarke, R. C. 1995. The cultivation and use of hemp (*Cannabis sativa* L.) in ancient China, *Journal of the International Hemp Association* 4: 76–79.

Maalouf, C.; Umurigirwa, B. S.; Viens, N.; Lachi, M.; Mai, T. H. 2015. Study of the hygric behaviour and moisture buffering performance of a hemp – starch composite panel for buildings, *BioResources* 10(1): 336–347.

Małaszkiwicz, D.; Bołtryk, M. 2008. Optimisation of composition of lightweight concrete with organic filler in the form of *Phragmites australis* reed. Role of concrete in global development. *Proceedings of the international conference*, 481–490.

Manfredi, L. B.; Rodriguez, E. S.; Przybylak, M. W.; Vaquez, A. 2006. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres, *Polymer Degradation and Stability* 91: 255–261.

Manners, D. J. 1989. Recent developments in our understanding of amylopectin structure, *Carbohydrate polymers* 11(2): 87–112.

Manzi, S.; Sassoni, E.; Motori, A.; Montecchi, M.; Canti, M. 2013. New Composite Panels with Hemp Hurds for Sustainable Buildings, *Environmental Engineering and Management Journal* 12(11): 31–34.

Marčiukaitis, G. 1998. Statybinių kompozitų kūrimo ir savybių prognozavimo principai: mokslo leidinys. Technika, Vilnius. 134 p.

Mazhoud, B.; Collet, B.; Pretot, S.; Lanos, C. 2017. Mechanical properties of hemp – clay and hemp stabilized clay composites, *Construction and Building Materials* 155: 1126–1137.

Menzel, K.; Mirzaev, S. Z.; Kaatz, U. 2003. Crossover behavior in micellar solutions with lower critical demixing point: Broadband ultrasonic spectrometry of the isobutoxyethanol – water system, *Physical Review E* 68: 73–84.

Merfield, C. N. 1999. *Industrial Hemp and its Potential for New Zealand*. A Report for the 1999 Kellogg Rural Leadership Course. 34 p.

Merta, I.; Tschegg, E. K. 2013. Fracture energy of natural fibre reinforced concrete, *Construction and Building Materials* 40: 991–997.

Messina, F.; Rosati, O.; Curini, M.; Marcotullio, M. C. 2015. Cannabis and bioactive cannabinoids, *Studies in Natural Products Chemistry* 45: 17–57.

Mikulionienė, S.; Baležentienė, L. 2009. Saproelio biocheminė sudėtis ir efektyvumas penimų kiaulių priesvoriui didinti, *Veterinarija ir Zootechnika* 48(70): 37–44.

Mohanty, A. K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. 2000. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview, *Macromolecule Materials and Engineering* 276: 1–24.

Morley, M. J.; Miles, C. A. 1997. Modelling the thermal conductivity of starch – water gels, *Journal of Food Engineering* 33:1–14.

Munder, Ch. F.; Hempel, H. 2004. Results of an Advanced Technology for Decortication of Hemp, Flax and Linseed, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 418(1): 165–179.

Naujokaitis, A. P. 2007. *Statybinės medžiagos. Betonai: mokomoji knyga*. Technika, Vilnius. 355 p.

Navikaitė, V.; Danilovas, P. P.; Klimavičiūtė, R.; Bendoraitienė, J. 2013. Tirpių vandenyje modifikuoto krakmolo jodoforų stabilumas, *Cheminė technologija* 1(63): 34–41.

Nguyen T. T.; Picandet V.; Carre P.; Lecompte T.; Amziane S.; Baley C. 2010. Effect of compaction on mechanical and thermal properties of hemp concrete, *European Journal of Environmental and civil Engineering* 14(5): 545–560.

Nguyen, T. T.; Picandet, V.; Amziane, S.; Baley, C. 2009. Influence of compactness and hemp hurd characteristics on the mechanical properties of lime and hemp concrete, *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 13(9): 1039–1050.

Nonaka, S.; Umemura, K.; Kawai, S. 2013. Characterization of bagasse binderless particleboard manufactured in high – temperature range, *Journal of Wood Science* 59: 50–56.

Ochi S. 2006. Development of high strength biodegradable composites using Manila hemp fibers and starch – based biodegradable resin, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37: 1879–1883.

Okuda, N.; Hori, K.; Sato, M. 2006a. Chemical changes of kenaf core binderless boards during hot pressing (I): influence of the pressing temperature condition, *Journal of Wood Science* 52(3): 244–248.

- Okuda, N.; Sato, M. 2004. Manufacture and mechanical properties of binderless boards from kenaf core, *Journal of Wood Science* 50: 53–61.
- Okuda, N.; Sato, M. 2006b. Water resistance properties of kenaf core binderless boards, *Journal of Wood Science* 52: 422–428.
- Page, J.; Sonebi, M.; Amziane, S. 2017. Design and multi – physical properties of a new hybrid hemp – flax composite material, *Construction and Building Materials* 139: 502–512.
- Pallesen, B. E. 1996. The quality of combine – harvested fibre flax for industrial purposes depends on the degree of retting, *Industrial Crops and Products* 5: 65–78.
- Pantawee, S.; Sinsiri, T.; Jaturapitakkul, C.; Chindaprasirt, P. 2017. Utilization of hemp concrete using hemp shiv as coarse aggregate with aluminium sulfate $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and hydrated lime $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treatment, *Construction and Building Materials* 156: 435–442.
- Pasila, A. 2000. The effect of frost on fibre plants and their processing, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 353(1): 11–22.
- Pecenka, R. 2008. *Optimieren der Reinigung von Hanffasern auf Kammschütteln*. Disertacija, Brandenburg Technical University, Cottbus, Vokietija. 171 p.
- Piao, C.; Winandy, J. E.; Shupe, T. F. 2010. From hydrophilicity to hydrophobicity: a critical review: part I. Wettability and surface behavior, *Wood and Fiber Science* 42(4): 490–510.
- Pintiaux, T.; Viet, D.; Vandenbossche, V.; Rigal, L.; Rouilly, A. 2015. Binderless materials obtained by thermo – compressive processing of lignocellulosic fibers: A comprehensive review, *BioResources* 10: 1915–1963.
- Pleiksnis, S.; Sinka, M.; Sahmenko, G. 2015. Experimental justification for spropel and hemp shives use as a thermal insulation in Latvia, *Proceedings of the 10th International Scientific and Practical Conference* 1: 175–181.
- Preikss, I.; Skujans, J.; Adamovics, A.; Iljins, U. 2013. Evaluation of Hemp (*Cannabis Sativa* L.) Quality Parameters for Building Material from Foam Gypsum Products, *Chemical Engineering Transactions* 32: 1639–1644.
- Ramonaitytė, D. T. 2013. *Cukraus ir krakmolo produktų mokslo ir technologijos pagrindai*. Technologija, Kaunas. 234 p.
- Rassmann, S.; Paskaramoorthy, R.; Reid, R. G. 2011. Effect of resin system on the mechanical properties and water absorption of kenaf fibre reinforced laminates, *Materials and Design* 32: 1399–1406.
- Ratnayake, W. S.; Jackson, D. 2006. Gelatization and solubility of corn starch during heating in excess water: new insights, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 3712–3716.
- Richard L. Myers, R. L. 2007. *The 100 most important chemical compounds : a reference guide*. Greenwood Press, Connecticut. 352 p.

- Roulac, J. W. 1997. *Hemp Horizons: The Comeback of the World's Most Promising Plant*, Chelsea Green Publishing: Vermont. 226 p.
- Rowell, R. M.; Banks, W. B. 1985. *Water repellency and dimensional stability of wood*. General technical report, Madison, Wisconsin. 24 p.
- Rowell, R. R. 2006. Acetylation of wood – Journey from analytical technique to commercial reality, *Forest Products Journal* 56(9): 4–12.
- Salthammer, T.; Mentese, S.; Marutzky, R. 2010. Formaldehyde in the indoor environment, *Chemical Reviews* 110(4): 2536–2572.
- Sandrine, U. B.; Isabelle, V.; Hoang, M. T.; Chadi, M. 2015. Influence of chemical modification on hemp – starch concrete, *Construction and Building Materials* 81: 208–215.
- Sassoni, E.; Manzi, S.; Motori, A.; Montecchi, M.; Canti, M. 2014. Novel sustainable hemp – based composites for application in the building industry: Physical, thermal and mechanical characterization, *Energy and Buildings* 77: 219–226.
- Shahzad, A. A Study in Physical and Mechanical Properties of Hemp Fibres, *Advances in Materials Science and Engineering* 2013: 1–9.
- Shanks, R. A. 2014. Processing cellulose for cellulose fiber and matrix composites, in: *Thakur, V. K. Green Composites from Natural Resources*. CRC Press, Florida. 45–62 p.
- Shannon, J. C.; Garwood, D. L.; Boyer C. D. 2009. Genetics and physiology of starch development, in: *BeMiller, J.; Whistler, R. Starch chemistry and technology*. Academic Press, Indiana. 23–83 p.
- Singh, N.; Singh, J.; Kaur, L.; Sodhi, N. S.; Gill, B. S. 2003. Morphological, thermal, and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food Chemistry* 81: 219–231.
- Small, E. 2015. Evolution and Classification of Cannabis sativa (Marijuana, Hemp) in Relation to Human Utilization, *The Botanical Review* 81(3): 189–294.
- Sokal, R. R.; Rohlf, F. J. 1998. *Biometry. The principles and practice of statistics in biological research*, New York: W. H. Freeman and Company, 887 p.
- Stamm, A. J. 1964. *Wood and cellulose*. Ronald Press, New York. 549 p.
- Stapulionienė, R. 2016. Termoizoliacinio kompozito iš pluoštinių augalų kūrimas ir tyrimai, *Daktaro disertacija*. Technika, Vilnius. 127 p.
- Stevulova, N.; Cigasova, J.; Estokova, A.; Terpakova, E.; Geffert, A.; Kacik, F.; Singovszka, E.; Holub, M. 2014. Properties Characterization of Chemically Modified Hemp Hurds, *Materials* 7(12): 8131–8150
- Stevulova, N.; Kidalova, L.; Cigasova, J.; Junaka, J.; Sicakova, A.; Terpakova E. 2013. Lightweight Composites Containing Hemp Hurds, *Procedia Engineering* 65: 69–74.
- Tahir, P.; Ahmed, A. B.; Saifulazry, S. O. A.; Ahmed, Z. 2011. Retting process of some bast plant fibres and its effect on fibre quality: a review, *BioResources* 6: 5260–5281.

- Tajuddin, M.; Ahmad, Z.; Ismail, H. 2016. A review of natural fibers and processing operations for the production of binderless boards, *BioResources* 11: 5600–5617.
- Takeda, Y.; Maruta, N.; Hizukuri, S. 1992. Structure of amylose subfractions with different molecular sizes, *Carbohydrate Research* 226(2): 279–285.
- Theis, M.; Grohe, B. 2002. Biodegradable lightweight construction boards based on tannin/hexamine bonded hemp shaves, *Holz als Roh und Werkstoff* 60: 291–296.
- Thomas, N. L.; Birchall, J. D. 1983. The retarding action of sugars on cement hydration, *Cement and Concrete Research* 13: 830–842.
- Thomsen, A. B.; Rasmussen, S. K.; Bohn, V.; Nielsen, K. V.; Thygesen, A. 2005. *Hemp raw materials: The effect of cultivar, growth conditions and pretreatment on the chemical composition of the fibres*. Risoe, Roskilde, Denmark. 31 p.
- Triolo, L. 1980. Materie prime non legnose per l'industria cartaria, *Italia Agricola* 1: 33–61.
- Tronet, P.; Picandet, V.; Lecompte, T.; Baley, C. 2011. *Beton de chanvre: Effet du dosage en granulats sur les propriétés thermique et mécanique*. Présenté à 17ème journée Nationales sur les Composites (JNC17), Poitiers, France. 11 p.
- Uitterhaegen, E.; Labonne, L.; Merah, O.; Talou, T.; Ballas, S.; Veronese, T.; Evon, P. 2017. Impact of thermomechanical fiber pre-treatment using twin-screw extrusion on the production and properties of renewable binderless coriander fiberboards, *International Journal of Molecular Sciences* 18(7): 1539–1559.
- Vignon, M. R.; Jaldon, C. G.; Dupeyre, D. 1995. Steam explosion of the woody hemp chénevote, *International Journal of Biological Macromolecules* 17(6): 395–404.
- Vogl, C. R.; Jürgen, H.; Ströml, K. F. 1996. *Die praktische Hanf Fibel, Informationsbroschüre für den Anbau von hanf (Cannabis sativa L.) im biologischen landbau*. Universität für Bodenkultur, Wien. 37 p.
- Walker, R.; Pavia, S. 2014. Moisture transfer and thermal properties of hemp – lime concretes, *Construction and Building Materials* 64: 270–276.
- White, R. H.; Dietenberger, M. A. 2001. Wood products: thermal degradation and fire, in: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 9712–9716 p.
- Woodworking Journal. 2010. 8 (74), Rosbalt, Saint Petersburg.
- Zinn, T. W.; Cline, D.; Lehmann, W. F. 1990. Long-term study of formaldehyde emission decay from particleboard, *Forest Products Journal* 40: 15–18.
- Коротаев, Э. И.; Клименко, М. И. 1977. *Производство строительных материалов из древесных отходов*. Лесная промышленность, Москва. 144 p.

Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Balčiūnas, G.; Vėjelis, S.; Lekūnaitė, L.; Kremensas, A. 2016. Assessment of structure influence on thermal conductivity of hemp shives composite, *Environmental engineering and management journal* 15(3): 699–705, ISSN 1582-9596 (Claravite Analytics Web of Science, IF₂₀₁₆=1,096).

Kremensas, A.; Stapulionienė, R.; Vaitkus, S.; Kairytė, A. 2017a. Investigations on physical-mechanical properties of effective thermal insulation materials from fibrous hemp, *Procedia Engineering. Modern Building Materials, Structures and Techniques* 172: 586–594, ISSN 1877-7058 (ISI Proceedings).

Kremensas, A.; Vaitkus, S.; Vėjelis, S.; Kairytė, A.; Balčiūnas, G. 2017b. Investigation of energy efficient thermal insulating composites from hemp shives and starch, *International journal of engineering science invention* 6(6): 20–27, ISSN 2319-6726.

Kremensas, A.; Kairytė, A.; Vaitkus, S.; Vėjelis, S. 2018. Physical-mechanical properties of composites from hemp shives and starch, *International journal of engineering science invention* 7(5): 43–49, ISSN 2319-6726.

Summary in English

Introduction

The formulation of the problem

Fibre hemp is an agricultural annual plant, which is characterised by a high content of biomass. During processing, seeds and fibres are obtained, high amounts of waste from woody stems are generated. This waste is used for the production of biofuel or as a litter for animals. Due to its porous structure and low density, hemp shives may find its application as thermal insulating material or aggregate in the production of building composites. In order to solve the problem of this vegetable-based waste to be used for the production of building materials, it is of great importance to investigate its properties, choose ecological binding material and technological parameters for biocomposite production. It is also very important to select additives, which could effectively increase the resistance to water and fire impact.

The application of fibre hemp shives, corn starch binder and appropriate additives system enables development of ecological biocomposite material for boards which could be easily recycled or utilized at the end of its life cycle.

The relevance of the thesis

For the production of traditional building materials, excavated natural resources are used.

The production process of such materials requires high-energy demands during the preparation of raw materials and production of materials, wherefore, high amounts of CO₂ gases, which have a great impact on climate change, are emitted. Only a small part of such materials is effectively recycled and reused. Generally, they are transported to landfills, which rapidly expand and may pollute the soil, groundwater and air.

Currently, a great attention is paid to the production of novel building materials. The aim is to use as less excavated materials as possible and replace them by natural renewable resources. Therefore, the recycling and utilisation at the end of life cycle of such materials would be easier and generation of waste would reduce. This way, the efforts of switching to circular economy are being put. One of the approaches – wider application of vegetable-based raw materials (cultivated and uncultivated agricultural plants).

The usage of fibre hemp shives (aggregate) and corn starch (binding material) allows development of biocomposite board which could contribute to the solution of the before mentioned problems. In order to produce such board, it is important to choose aggregates, binding material and technological production parameters. Furthermore, to determine its performance characteristics, it is necessary to investigate physical and mechanical properties.

The object of the research

Biocomposite board produced from fibre hemp shives aggregate and a corn starch binder.

The aim of the thesis

To develop energy efficient biocomposite board from fibre hemp shives and a corn starch binder for building envelope structures, which would be characterised by the resistance to mechanical impact, moisture and flame impact.

The objectives of the thesis

In order to achieve the aim of the thesis, it is necessary to solve the following objectives:

1. To investigate the properties of fibre hemp shives in order to evaluate their impact on biocomposite board's structure, strength characteristics and moisture impact.
2. To investigate the impact of fibre hemp shives fraction and a corn starch binder amount on the mechanical and physical properties of biocomposite board.
3. To investigate the impact of hydrophobizer on water resistance of biocomposite board.
4. To determine the impact of flame retardants on flammability of biocomposite board.

Research methodology

For the investigation of fibre hemp shives, following test methods are applied: determination of the granulometric composition, bulk density, water absorption, thermal conductivity for loose-fill materials and analysis of structure.

Characterisation of biocomposite boards from fibre hemp shives aggregate and a corn starch binder is conducted using the following methods: determination of density, thermal conductivity, compressive stress at 10% relative deformation, bending strength, tensile strength, short-term water absorption, swelling in thickness after immersion in water, fire resistance and analysis of macro- and microstructures (optical and scanning electron microscopies) methods. For the processing of the results and evaluation of reliability, mathematical and statistical methods are applied.

The scientific novelty of the thesis

During preparation of the thesis, the following novel results for the science of materials engineering are obtained:

1. The selection of fibre hemp shives granulometry and a corn starch binder amount, formation of biocomposite board under loading and thermal treatment at 160°C temperature allow regulating its structure which determines its physical and mechanical properties.
2. It is determined that hydrophobizer reduces short-term water absorption of biocomposite board by ~3 times and swelling in thickness by 1.5 times.
3. Expandable graphite increases the resistance to flame impact of biocomposite board.

The practical value of the research findings

The developed thermos-pressed biocomposite board from shredded fibre hemp shives aggregate and a corn starch binder may be used as energy efficient building board for the application in building envelope structures.

The defended statements

1. The application of shredded fibre hemp shives aggregate and a corn starch binder allows an enhancement in strength parameters of energy efficient biocomposite board.
2. Fluoroalkyl acrylate copolymer-based hydrophobizer allows an improvement in water resistance while expandable graphite additive in resistance to flame impact of biocomposite board.

The approval of the research findings

Four scientific articles are published on the topic of the thesis: one – in scientific journal included in Clarivate Analytics Web of Science database (Balčiūnas *et al.* 2016); one – in Clarivate Analytics Web of Science “Conference Proceedings” edition (Kremensas *et al.* 2017a); two – in journals indexed in international databases (Kremensas *et al.* 2017b, Kremensas *et al.* 2018).

The results of conducted research are presented in five national and international scientific conferences:

- 18th and 20th Young Scientists Conference “Science – Future of Lithuania”, 2015 and 2017, Vilnius;
- 6th Young Scientists Conference “Interdisciplinary Research of Physical and Technological Sciences”, 2016, Vilnius;
- The 12th International Conference “Modern Building Materials, Structures and Techniques”, 2016, Vilnius;
- 4th ICBM: International Conference “Binders and Materials”, 2017, Brno, Czech Republic.

The structure of the thesis

The thesis consists of the introduction, three chapters, general conclusions, lists of references and author’s scientific publications.

The extent of the thesis (excluding annexes) is 123 pages. 16 numbered equations, 42 figures, 15 tables and 159 references were used in the text.

1. Literature review on fibre hemp and its application in building composites production

Fibre hemp is an annual fibrous plant which is characterised by low content of tetrahydrocannabinol (THC $\leq 0.2\%$) and high content of biomass. Hems of this type are mainly cultivated for seeds and fibers harvest. During fibre separation, waste formed from the woody part of stems are called shives. Hemp shives are characterised by naturally formed cellular structure. It determines their low density and sufficient thermal insulating properties. Although, they have high water absorption. Most of the shives consist of cellulose; therefore, they are flammable as much as other vegetable-based raw materials. The application area of hemp shives is very wide. The highest amounts of them are used for the production of biofuel and a litter for animals. Scientific literature presents researches of composites produced from hemp shives aggregate which are bound with various binders (lime, cement, their mixtures, various resins, plaster, organic binders, etc.) or using self-binding technology. For the production of bioplastics, widely used starch is produced from renewable resources. Under thermal treatment, starch may be used as a binder for the production of ecological building materials. The structure of composites from hemp shives, the type of binder and certain technological parameters determine physical and

mechanical properties of the product. However, most of the products from vegetable-based raw materials are not water and fire resistant. In order to improve the mentioned properties, it is necessary to use hydrophobizers and flame retardants.

2. Research methods of raw materials and obtained biocomposite boards

The chapter presents raw materials, their processing and research methods, equipment, compositions of forming mixtures, formation technology and its parameters, thermal conductivity, mechanical properties, water and flame impact as well as structure characterisation methodologies.

For the investigation of fibre hemp shives, following test methods are applied: granulometric composition, density, water absorption, thermal conductivity for loose-fill materials and analysis of structure.

In order to carry out a research on biocomposite boards with hemp shives aggregate and corn starch binder, the following tests methods are applied: LST EN 12667:2002 “Thermal performance of building materials and products – determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods – products of high and medium thermal resistance”, LST EN 1609:2013 “Thermal insulating products for building applications – determination of short-term water absorption by partial immersion”, LST EN 310:1999 “Wood-based panels – determination of modulus of elasticity in bending and bending strength”, LST EN 317 1999 “Particleboards and fibreboards – determination of swelling in thickness after immersion in water”, LST EN 319:1999 “Particleboards and fibreboards – determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board”, LST EN 826:2013 “Thermal insulating products for building applications – determination of compression behaviour”, LST EN ISO 11925-2:2010 “Reaction to fire tests – ignitability of products subjected to direct impingement of flame – part 2: single – flame source test”.

Biocomposite boards are formed from different fractions fibre hemp shives aggregate, corn starch binder and additives. Different fractions of fibre hemp shives are obtained by sieving the initial fibre hemp shives raw material, which is obtained from fibre separation process and by shredding the 2.5/20 mm fraction fibre hemp shives with laboratory shredder. Production technology of biocomposite boards is presented in Fig. S2.1.

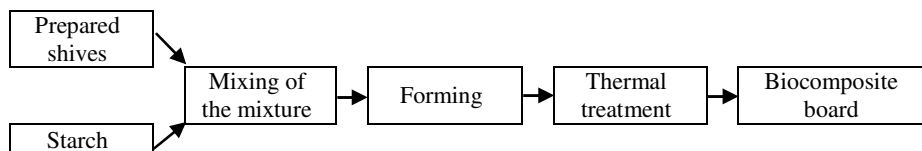


Fig. S2.1. Scheme of production technology of biocomposite boards

Fibre hemp shives of the chosen fraction are treated with 100°C temperature water and left to cool down to environment temperature for 2 hours. Thereafter, they are drained for 10 minutes in order to eliminate the excess water. Into prepared shives, the dosed amount of corn starch is poured through 0.63 mm size sieve. The obtained mixture is manually mixed not less than 3 mins until homogeneous mixture is achieved. The compositions of biocomposite forming mixtures are presented in Table S2.1.

Table S2.1. The compositions of biocomposite boards' forming mixtures

Hemp shives fraction, mm	5/10	10/20	2.5/20	2.5/5	<5.6 mm (shredded shives)
Amount of binder*, %	Without binder (control); 10; 20; 30; 40; 50				

* The amount of binder is calculated by weight of the filler

The obtained mixture is then poured into the mould and loaded up to 40% by initial volume. Further, the mould is placed into hardening chamber and maintained for 6 hours at 160°C temperature. When hardening regime is over, specimens for further tests are prepared from the obtained biocomposite boards.

In order to prevent biocomposite from water impact, fluoroalkylacrylate-based hydrophobizer Beiphob FR is applied for the preparation of aqueous solutions which are used to treat hemp shives. The solutions concentrations are presented in Table S2.2.

Table S2.2. Concentrations of hydrophobizer solutions

Title of additive	Beiphob FR								
Concentration of solution, g/l	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	5	10	15

In order to improve the resistance to flame impact, phosphorus-nitrogen-inorganic salt-based flame retardant Flovan CGN and expandable graphite powder Nord-Min 249 are implemented. Flovan CGN flame retardant is used to prepare aqueous solutions from the determined concentrations. By replacing part of the water, they are used to treat hemp shives. The amount of expandable graphite powder is calculated based on the amount of binder, and both raw materials are mixed up with forming mixture. The amounts of additives used are presented in Table S2.3.

Table S2.3. Amounts of flame retardants

Title of additive	Flovan CGN (aqueous solution)					
Concentration of solution, g/l	0	10	20	30	40	50
Title of additive	Nord-Min 249 (loose powder)					
Amount of additive, %	0	10	20	30	40	50

For the structural research, optical and scanning electron microscopies are implemented. For the processing of the results and evaluation of reliability, mathematical and statistical methods are applied.

3. Research of physical and mechanical properties of fibre hemp shives and obtained biocomposite boards

After conducting the granulometric research of initial hemp raw material obtained after fiber separation process, thermal conductivity tests of different fractions hemp shives are conducted. Additionally, 2.5/20 mm fraction and shredded shives (0.1/5.6 mm) are used for the research. The obtained results from thermal conductivity measurements are presented in Table S3.1.

Table S3.1. Thermal conductivity of different fractions hemp shives

Fraction	$\lambda_{10^\circ\text{C}}$, W/(m·K)	S_r , W/(m·K)
Shredded shives	0.0505	0.000436
0/2.5	0.0556	0.000153
2.5/5	0.0550	0.000200
5/10	0.0570	0.000252
10/20	0.0616	0.000458
0/20	0.0558	0.000115
2.5/20	0.0537	0.000361

Research results show that shredded hemp shives are characterised by the lowest thermal conductivity with the average value of 0.0505 W/(m·K). The highest thermal conductivity value is characteristic to 10/20 mm fraction hemp shives. It reaches 0.0616 W/(m·K) and is by ~22% higher than that of shredded hemp shives. Thermal conductivity values for hemp shives with the fractions equal to 0/2.5 mm, 2.5/5.0 mm, 5/10 mm, 0/20 mm and 2.5/20 mm are by ~6.3–12.9% higher than that of shredded shives, and by ~8.1–14.7% lower than for 10/20 mm fraction shives.

According to the obtained thermal conductivity results for different fractions hemp shives, it can be stated that thermal conductivity depends on the size of particles. Smaller cavities and air gaps form between smaller hemp particles, thus determining smaller heat exchange by means of heat transfer through gas compared to bigger particles.

Water absorption is determined for 2.5/5 mm, 5/10 mm, 10/20 mm and 2.5/20 mm size hemp shives fractions. The obtained water absorption for different hemp shives fractions is presented in Fig. S3.1.

Tests results show that all fractions hemp shives are characterised by sudden water absorption. During the first 15 seconds after immersion, shives averagely absorb ~226 wt.% of water. During the first minute after immersion, shives particles absorb approximately 70 wt.% of the whole water which is mainly absorbed during the first 24 hours. The obtained results for water absorption and their alteration tendency are similar to those obtained by other authors in literature review.

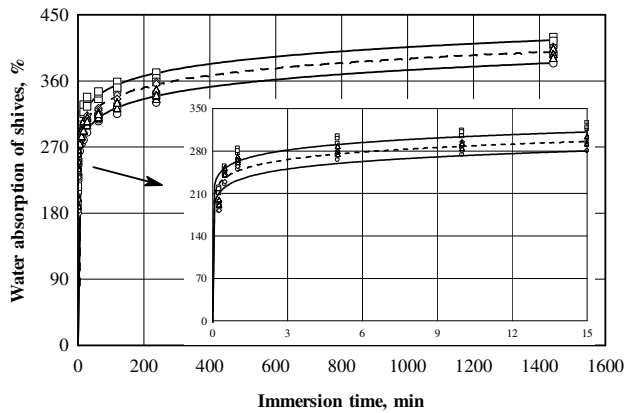


Fig. S3.1. Water absorption of different hemp shives fractions: \circ – 10/20 mm; \square – 2.5/5 mm; \diamond – 5/10 mm; Δ – 2.5/20 mm; - - - average value, — — confidence intervals

Properties of thermal insulating material are determined by its structure. Thermal insulating materials with cellular structure are characterised by thermal isolating effect due to pores filled with air, because it is a good thermal isolator. Fig. S3.2 presents the microstructure of hemp shives.

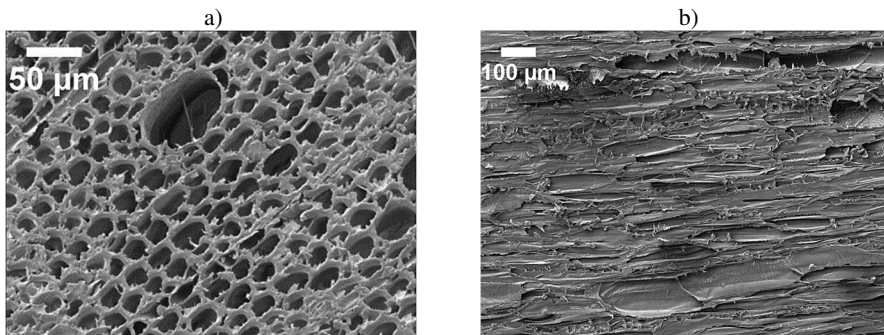


Fig. S3.2. Cross section of hemp shive: a) perpendicular; b) parallel

In the perpendicular section of hemp shive (Fig. S3.2 a), there are two types of cavities, which determine the cellular structure of particles. There are less bigger cavities compared to smaller ones, and they occupy a small part of particle volume. It is determined that the shape of bigger pores is close to ellipse with a shorter diagonal equal to $\sim 50 \mu\text{m}$, longer – $\sim 70 \mu\text{m}$. Smaller cavities are characterised by irregular shape compared to bigger ones: rectangle, square and irregular pores are observed, they have the average diameter equal to $\sim 15 \mu\text{m}$ and a wall thickness between pores – $\sim 3 \mu\text{m}$. In the parallel section of hemp shive (Fig. S3.2 b), there are cavities, which are not elongated through the whole stem length. It can be as well seen that there is a thin membrane, which forms pores and separates cavities.

According to the results of different fractions hemp shives, 2.5/5 mm, 5/10 mm, 10/20 mm, 2.5/20 mm fractions and shredded hemp shives are chosen to be used for the formation of biocomposite boards.

Fig. S3.3 presents graphical interpretation of different fractions hemp shives and various amounts of corn starch impact on biocomposite boards' thermal conductivity. Biocomposite boards, for which production 2.5/5 mm fraction hemp shives and binder from 0 to 50% are used, have thermal conductivity values ranging from 0.0603 W/(m·K) to 0.0630 W/(m·K). Accordingly, the highest thermal conductivity values, varying from 0.0650 W/(m·K) to 0.0665 W/(m·K), have biocomposite boards obtained from shredded hemp shives and various amounts of binder. Literature review (Morley *et al.* 1997) shows that thermal conductivity of dry starch powder may vary from 0.293 W/(m·K) to 0.301 W/(m·K), and for mixture consisting of dried starch powder and water – from 0.364 W/(m·K) to 0.388 W/(m·K). It may be assumed that, when finner shives with higher surface area are used, corn starch binder more evenly distributes throughout the whole volume during formation of biocomposite board; therefore, thermal conductivity value relatively increases. Higher thermal conductivity is also determined by the increased amount of contact zones formed between aggregate particles, thus intensifying the heat trasfer through them.

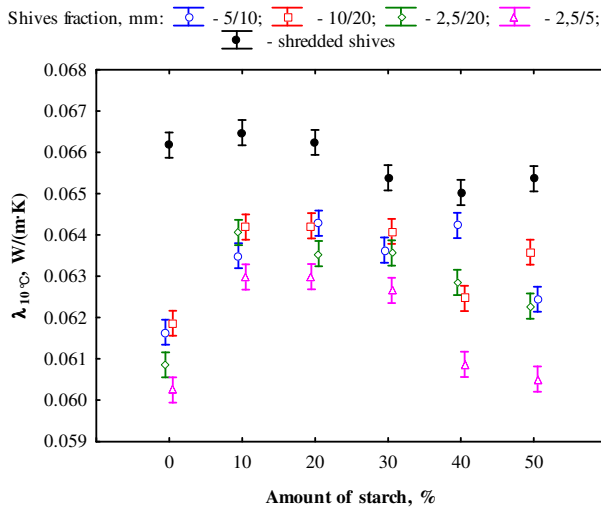


Fig. S3.3. The impact of various amounts of corn starch and different fractions of hemp shives on thermal conductivity of biocomposite boards

The dependence of compressive stress at 10% relative deformation on density is presented in Fig. S3.4. Based on the experimental data, relationship (Eq. S3.1) between compressive stress and density is determined. It may be approximated by the regression equation with the average standard deviation $S_r = 0.196$ MPa ($n = 90$) and correlation square ratio $\eta^2_{y,x} = 0.756$:

$$\sigma_{10\%} = 0.011077 \cdot \rho - 1.623, \quad (\text{S3.1})$$

where $\sigma_{10\%}$ – the compressive stress at 10% relative deformation, MPa, ρ – the density of biocomposite boards, kg/m^3 .

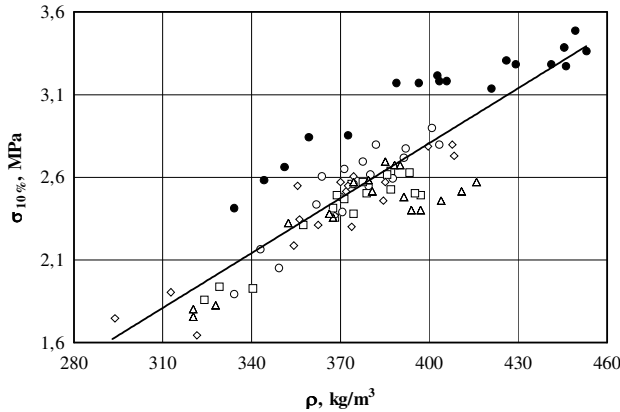


Fig. S3.4. Relationship between compressive stress at 10% relative deformation and biocomposite boards' density where designated dots present experimental data for biocomposites boards from hemp shives fraction, mm: \circ – 5/10; \square – 10/20; \diamond – 2.5/20; Δ – 2.5/5; \bullet – shredded shives; (—) – regression line

Fig. S3.5 presents graphical interpretation of dispersion analysis for biocomposite boards from different fractions hemp shives and various amounts of starch binder, as well as their impact on compressive stress.

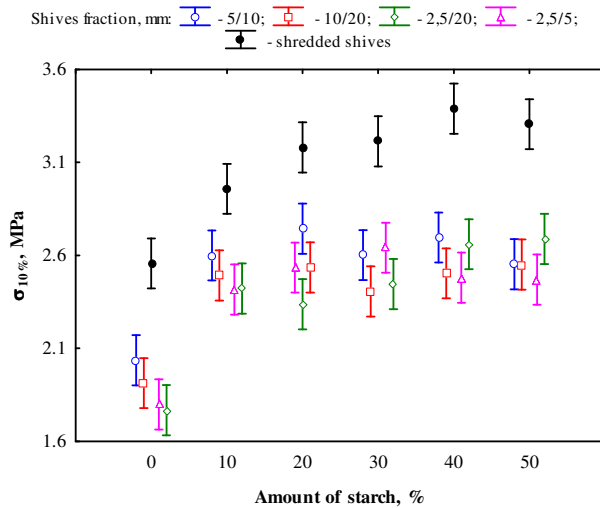


Fig. S3.5. The impact of various amounts of binder and different fractions hemp shives on compressive stress of biocomposite boards

The highest values of compressive stress are obtained for biocomposite boards from shredded hemp shives and binder. When the amount of binder varies from 10% to 50%, compressive stress is in the range of ~ 3.0 – 3.3 MPa. Compressive stress for biocomposite boards from shredded hemp shives and 10% of binder increases by $\sim 5.6\%$ compared to control specimens obtained from shredded hemp shives without starch binder. The average value of compressive stress changes from ~ 2.6 MPa to ~ 3.0 MPa. The addition of binder from 10% to 50% determines by $\sim 12\%$ higher compressive stress. The obtained results show that the highest compressive stress increment is for biocomposite boards with 10% of starch binder.

Relatively the lowest compressive stress values have biocomposite boards obtained from 5/10 mm, 10/20 mm, 2.5/20 mm and 2.5/5 mm fractions hemp shives. Compressive stress for biocomposite boards from these fractions and the amount of binder, which varies from 10% to 50%, averagely ranges from ~ 2.5 MPa to ~ 2.6 MPa. Control specimens without binder but with the mentioned hemp shives fractions have the average compressive stress value equal to ~ 1.9 MPa.

Fig. S3.6 shows the microstructure images of biocomposite boards with and without starch binder. Introduction of starch binder into forming mixture leads to a coating of hemp shives surface, and thermal treatment assures the formation of contacts, which strengthens the contact zones between shives.

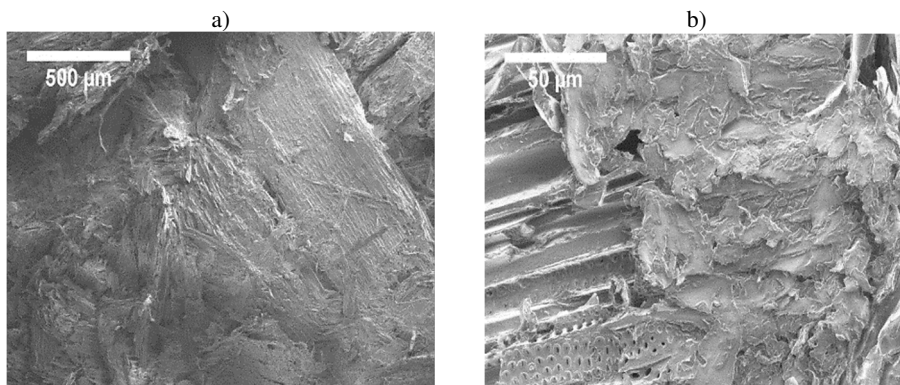


Fig. S3.6. The microstructure of biocomposite boards: a) without binder; b) with binder

The impact of various amounts of starch binder and different fractions hemp shives on biocomposite boards bending strength is presented in Fig. S3.7.

The average value of bending strength for control specimens from different fractions hemp shives without starch binder reaches ~ 1.5 MPa. 10% of starch binder increase the average bending strength value up to ~ 5.2 MPa. The addition of starch binder from 10% to 50% assures the average value of bending strength equal to ~ 6.0 MPa. Bending strength value for biocomposite boards from different fractions hemp shives and 10% of binder averagely increases ~ 3.5 times. The addition of a binder from 10% to 50% leads to the average increase of bending strength to ~ 1.2 times.

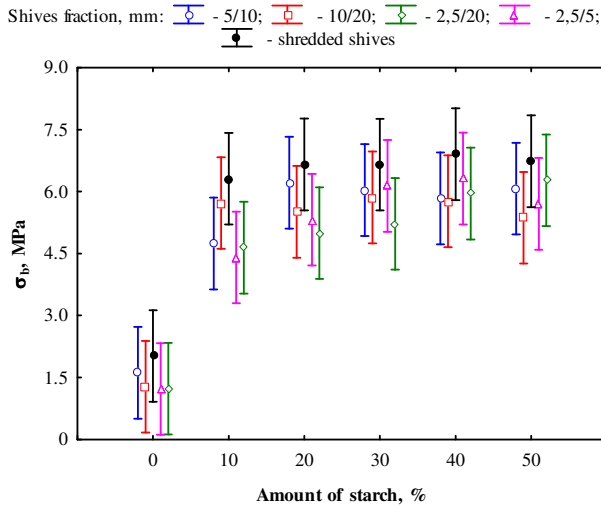


Fig. S3.7. The impact of various amounts of corn starch binder and different fractions hemp shives on bending strength of biocomposite boards

Experimental data analysis (Fig. S3.8) shows that the average value of bending strength for biocomposite boards from different fractions hemp shives and 10% of binder is ~ 5.16 MPa and the average standard deviation – $S_r = 0.99$ MPa ($n = 15$).

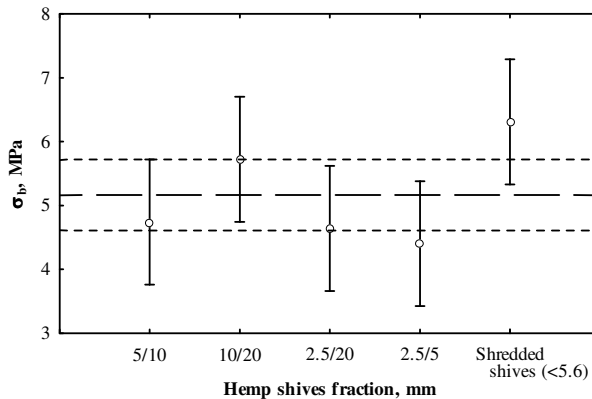


Fig. S3.8. The impact of different fractions hemp shives and 10% of starch binder on bending strength of biocomposite boards

It can be stated that the average value of bending strength belongs to the interval $4.62 \leq \sigma_b \leq 5.71$ MPa. Even though all values are within the interval, biocomposite boards from shredded and 2.5/5 mm fraction shives can be excluded. The average value of bending strength for biocomposite boards from 2.5/5 mm fraction shives exceeds the lower confidence interval. For biocomposite boards from shredded hemp shives – it is higher

than that of the upper confidence interval. It can be assumed that biocomposite boards from shredded hemp shives are characterised by relatively higher bending strength compared to biocomposite boards obtained from other fractions.

Conducted experimental data analysis (Fig. S3.9) shows that, according to the results of tensile strength, control specimens can be distinguished into two groups. Control specimens from 5/10 mm, 10/20 mm, 2.5/20 mm and 2.5/5 mm fractions have lower tensile strength with the average value of ~ 0.0569 MPa. Shredded hemp shives determine the control specimens with higher tensile strength with the average value of ~ 0.252 MPa. Comparing the results to the ones of the control specimen from different fractions hemp shives, it is concluded that the difference between tensile strength values is 4.4 times.

The addition of 10% of binder into forming mixture ensures a significant increase in tensile strength for all biocomposite boards from different fractions hemp shives. The tensile strength value for biocomposite boards from 2.5/5 mm fraction hemp shives is ~ 0.235 MPa. When 50% of binder are added, the average value of tensile strength reaches ~ 0.274 MPa, i.e. tensile strength increases ~ 1.2 times. Biocomposite boards from shredded hemp shives have a tensile value equal to ~ 0.451 MPa. At 50% of binder, it is ~ 0.425 MPa. It is seen that tensile strength reduces ~ 1.1 times.

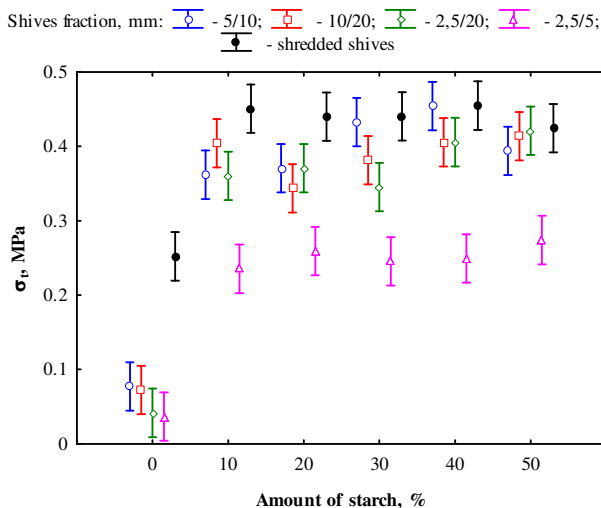


Fig. S3.9. The impact of various amounts of starch binder and different fractions hemp shives on tensile strength of biocomposite boards

It is determined that biocomposite boards from shredded shives have by ~ 2.9 times higher tensile strength compared to that of biocomposite boards with 2.5/5 mm fraction hemp shives. Adding 50% of binder determine the difference between tensile strength, and it is equal to ~ 1.6 times. It can be concluded that biocomposite boards from shredded hemp shives and various amounts of starch are characterised by relatively higher tensile strength.

In order to use these biocomposite boards in building industry for partition structures, decoration, furniture and in other industrial areas, it is of great importance to use

hydrophobizers to avoid negative water impact on products properties. Fig. S3.10 presents test results of short-term water absorption. When concentration of hydrophobizer solution is from 0 g/l to 15 g/l, short-term water absorption of biocomposite boards is reduced from 4.92 kg/m² to 1.54 kg/m² (the reduction is 3.2 times).

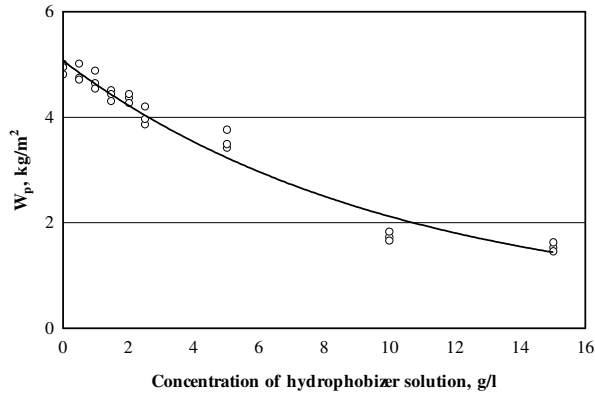


Fig. S3.10. Relationship between short-term water absorption and concentration of hydrophobizer solution for biocomposite boards from shredded hemp shives and 10% of starch binder: ○ – experimental results

Fig. S3.11 shows the results of swelling in thickness. For the production of biocomposite boards, the concentration from 0 g/l to 15 g/l of hydrophobizer solution reduces swelling in thickness from 8.92% to 5.84% (the reduction is 1.53 times).

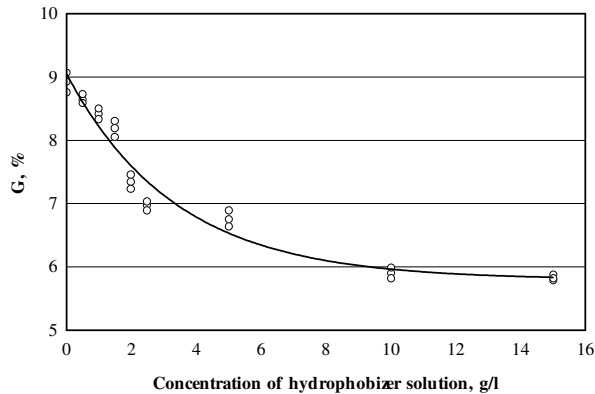


Fig. S3.11. Relationship between concentration of hydrophobizer solution and swelling in thickness after immersion in water for biocomposite boards from shredded hemp shives and 10% starch binder: ○ – experimental results

Comparing the values of swelling in thickness and short-term water absorption at 10.0 g/l and 15.0 g/l concentrations of hydrophobizer solution, the difference between the

results is not high; therefore, it can be stated that the optimal concentration of hydrophobizer solution is 10.0 g/l.

Microstructure analysis (Fig. S3.12) shows that hydrophobizer forms a membrane which hinders the penetration of water on the surface of shives particles.

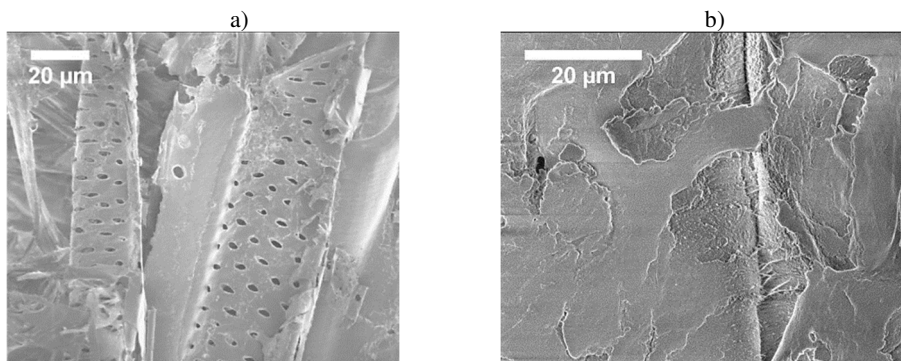


Fig. S3.12. Microstructure of biocomposite boards: a) without hydrophobizer; b) with hydrophobizer

Vegetable-based materials and biocomposite boards obtained from them are flammable due to high amount of cellulose. In order to use such materials for interior, it is essential that they conform fire protection requirements. After application of 30 g/l concentration of Flovan CGN flame retardant solution, the reduction in flame spread on the surface of the specimen is observed.

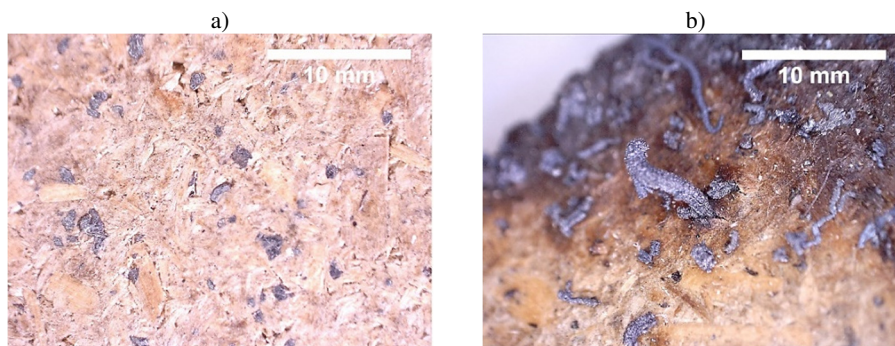


Fig. S3.13. Structure of biocomposite boards: a) distribution of expandable graphite particles; b) swelling of expandable graphite after flame impact

Although, expandable graphite has better flame suppression capability. At 20% of expandable graphite, flame spread on the surface of specimen is reduced up to 35 mm. Moreover, the specimens do not support combustion and do not incense after the ignition source is removed. When impacted with fire, expandable graphite expands, thus increasing its volume several times and impeding flame spread on the surface of specimen (Fig. S3.13).

General conclusions

1. Hemp shives are characterised by a porous microstructure, and particles among them, depending on their size, form voids which determine physical properties of shives;
 - thermal conductivity varies from 0.0505 W/(m·K) to 0.0616 W/(m·K), when shredded shives fraction (<5.6 mm) and 10/20 mm shives fractions are used. Finer fraction allows obtaining smaller cavities between particles, thus determining lower thermal conductivity.
 - the average water absorption of all fractions hemp shives reaches 400 wt.%. The size of particles does not highly impact water absorption because it is determined by a hydrophilicity of the material itself.
2. Based on physical and mechanical properties, it is expedient to produce biocomposite boards from shredded hemp shives aggregate and 10% of corn starch when thermo-pressing treatment is used. More contact zones between shredded hemp shives exist, and, during thermal processing at 160°C temperature, links between starch and aggregate particles are obtained. Hereby the structure is formed and it determines better physical and mechanical properties compared to biocomposite boards from non-shredded hemp shives.
3. Biocomposite boards from shredded hemp shives aggregate and different amount of corn starch are characterised by the highest strength properties. An increase in strength properties of biocomposite boards from different hemp shives fractions and binder amount from 0 to 50% can be observed. During thermal processing, starch forms a membrane which strengthens contact zones between the particles of an aggregate. The greatest increase in strength properties is observed when 10% of corn starch is added: compressive stress at 10% deformation increases by 1.29 times, bending strength – 3.5 times, tensile strength – 4.2 times. Lower amount of starch results in the formation of more stable contacts between hemp shives where reduced binder shrinkage during hardening is observed. After addition of 50% of a binder, cracks in contacts are visually observed what determines its lower strength.
4. It is determined that the optimal concentration of hydrophobizer solution is 10 g/l. It allows the reduction in short-term water absorption of biocomposite boards up to 1.74 kg/m² (the decrease is 2.83 times) and swelling in thickness up to 5.91% (the decrease is 1.51 times). From the technological and economical point of view, it is expedient to use 20% of expandable graphite additive for the improvement of flammability of biocomposite board due to its capability to expand during flame impact and impede its spread on the surface of specimen.
5. When shredded hemp shives aggregate, corn starch binder (10% by an aggregate mass), 10 g/l concentration of hydrophobizer solution and expandable graphite additive (20% by a binder mass) are used, biocomposite board is obtained. Its properties are as follows: density ~400 kg/m³, thermal conductivity ~0.0662 W/(m·K), compressive stress ~3.06 MPa, bending strength ~6.42 MPa, tensile strength ~0.443 MPa, water absorption ~1.71 kg/m², swelling by thickness ~5.94%, it does not support combustion and does not incense.

Priedai³

A priedas. Biokompozitinių plokščių šilumos laidumo koeficientų statistiniai duomenys

B priedas. Biokompozitinių plokščių gniuždymo įtempių, esant 10 % santykinei deformacijai, statistiniai duomenys

C priedas. Biokompozitinių plokščių lenkimo stiprio statistiniai duomenys

D priedas. Biokompozitinių plokščių tempimo stiprio statistiniai duomenys

E priedas. Biokompozitinių plokščių trumpalaikės vandens sugerties statistiniai duomenys

F priedas. Biokompozitinių plokščių storio išbrinkio po mirkymo vandenyje statistiniai duomenys

G priedas. Skirtingų koncentracijų hidrofobizatoriaus tirpalo poveikio biokompozitinių plokščių trumpalaikiai vandens sugerčiai statistiniai duomenys

H priedas. Skirtingų koncentracijų hidrofobizatoriaus tirpalų poveikio biokompozitinių plokščių storio išbrinkimui po mirkymo vandenyje statistiniai duomenys

I priedas. Disertacijos autoriaus sąžiningumo deklaracija

J priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijose skelbtą medžiagą daktaro disertacijoje

K priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos

³ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje.

Arūnas KREMENSAS

STATYBINĖS BIOKOMPOZITINĖS PLOKŠTĖS
IŠ PLUOŠTINIŲ KANAPIŲ SPALIŲ KŪRIMAS IR TYRIMAI

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
Medžiagų inžinerija (08T)

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF BUILDING
BIOCOMPOSITE BOARD FROM FIBRE HEMP SHIVES

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,
Materials Engineering (08T)

2018 11 06. 12,0 sp. l. Tiražas 20 egz.
Vilniaus Gedimino technikos universiteto
leidykla „Technika“,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius,
<http://leidykla.vgtu.lt>
Spausdino BJ UAB „Baltijos kopija“
Kareivių g. 13B, 09109 Vilnius